



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 41 181 A 1**

61 Int. Cl. 7:
C 08 L 53/02
C 08 K 9/06
// C 08 J 3/24, C 08 K
3/22, C 08 L 23/08,
23/12, 23/20

21 Aktenzeichen: 199 41 181.6
22 Anmeldetag: 30. 8. 1999
43 Offenlegungstag: 4. 5. 2000

30 Unionspriorität:
245931/98 31. 08. 1998 JP
71 Anmelder:
Riken Vinyl Industry Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP
74 Vertreter:
Patentanwälte Dr. Boeters, Bauer, Dr. Forstmayr,
81541 München

72 Erfinder:
Tasaka, Michihisa, Kawasaki, Kanagawa, JP; Saito,
Shinzo, Tokio/Tokyo, JP; Nishiguchi, Masaki,
Tokio/Tokyo, JP; Yamada, Hitoshi, Ichihara, Chiba,
JP; Hashimoto, Dai, Ichihara, Chiba, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Feuerhemmende Harzzusammensetzung und Formteil unter Verwendung derselben

57 Offenbart wird eine feuerhemmende Harzzusammensetzung, umfassend: eine thermoplastische Harzkomponente (A), welche (a) ein Blockcopolymer, das hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung und einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle Komponente besteht, und/oder ein hydriertes Blockcopolymer des Blockcopolymers, (b) einen Weichmacher für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe, (c) ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer und (d) ein Polypropylenharz umfaßt; und (e) ein organisches Peroxid, (f) ein Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe und ein Metallhydrat (B) umfaßt, wobei eine spezifische Menge des zu verwendenden Metallhydrats (B) ein Metallhydrat ist, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist, und wobei die feuerhemmende Harzzusammensetzung ein Gemisch der obigen Formulierung ist, welche bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt von (A) entspricht oder höher ist, erwärmt und geknetet wird. Offenbart werden auch ein Verdrehungsmaterial und andere Formteile, in denen die Harzzusammensetzung verwendet wird.

DE 199 41 181 A 1

DE 199 41 181 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine feuerhemmende Harzzusammensetzung mit ausgezeichneten mechanischen Charakteristika und ausgezeichneter Flexibilität wie auch ausgezeichneter Wärmebeständigkeit, und auf ein Leitungsmaterial (Verdrahtungsmaterial) und einen optischen Faserleiter (Lichtleitfaser-Cord), in denen diese Zusammensetzung als Überzugsmaterial verwendet wird, und auf andere Formteile.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine feuerhemmende Harzzusammensetzung, die vorzugsweise als Überzugsmaterial für isolierte Drähte, Elektrokabel und elektrische Leiter (Cords), die für die innere und äußere Verdrahtung von elektrischen/elektronischen Geräten verwendet werden, für optische Faserleitungskerne (Lichtleitfaser-Kerndrähte), Lichtleitfaser-Cords, usw., geeignet ist; und auf ein Verdrahtungsmaterial und andere Formteile, bei denen von diesem Gebrauch gemacht wird. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ganz besonders auf eine feuerhemmende Harzzusammensetzung, die weder Schwermetallverbindungen abgibt, noch eine große Menge Rauch oder giftiger Gase produziert, wenn sie weggeworfen, z. B. vergraben oder verbrannt wird, und die nach ihrer Verwendung wiederverwendet werden kann, so daß Umweltprobleme gelöst werden können, sowie auf ein Verdrahtungsmaterial und andere Formteile, in denen dieselbe verwendet wird.

Hintergrund der Erfindung

Von isolierten Drähten; Kabeln und Cords, die zur inneren und äußeren Verdrahtung von elektrischen/elektronischen Geräten verwendet werden, optischen Faserkernen (Lichtleitfaserkernen) und Lichtleitfaser-Cords wird verlangt, daß sie verschiedene Charakteristika aufweisen, einschließlich Feuerhemmvermögen, Wärmebeständigkeit und mechanische Charakteristika (z. B. Zugeigenschaften und Abriebfestigkeit).

Aus diesem Grund wurden als Überzugsmaterial, das für diese Verdrahtungsmaterialien verwendet wird, hauptsächlich eine Polyvinylchlorid (PVC)-Verbindung und eine Polyolefin-Verbindung, denen ein feuerhemmender Zusatzstoff der Halogen-Reihe, der Bromatome oder Chloratome im Molekül enthält zugemischt ist, verwendet.

Wenn diese weggeworfen oder vergraben werden, ohne daß sie in geeigneter Weise behandelt werden, tritt allerdings in einigen Fällen der Weichmacher oder der Schwermetallstabilisator, der dem Überzugsmaterial zugemischt ist, aus; oder wenn sie verbrannt werden, wird durch die im Überzugsmaterial enthaltene Halogen-Verbindung in einigen Fällen ein gefährliches Gas produziert; in den letzten Jahren wurde dieses Problem heftig diskutiert.

Daher werden Verdrahtungsmaterialien untersucht, die mit einem Halogen-freien feuerhemmenden Material überzogen sind, das frei von einer Gefahr des Austretens von toxischen Weichmachern oder Schwermetallen oder der Bildung von Gas der Halogen-Reihe oder dgl., das eine Beeinträchtigung der Umwelt mit sich zieht, ist.

Halogen-freie feuerhemmende Materialien erreichen ihre feuerhemmenden Eigenschaften, indem ein Halogen-freier feuerhemmender Zusatzstoff in ein Harz gemischt wird. Beispielsweise wird ein Material als Verdrahtungsmaterial verwendet, das erhalten wird, indem eine große Menge eines Metallhydrats, z. B. Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid als feuerhemmender Zusatzstoff in ein Copolymer der Ethylen-Reihe, z. B. ein Ethylen/1-Buten-Copolymer, ein Ethylen/Propylen-Copolymer, ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, ein Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer und ein Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer gemengt wird.

Die Standards, z. B. für das Feuerhemmvermögen, die Wärmebeständigkeit und die mechanischen Charakteristika (z. B. Zugeigenschaften und Abriebfestigkeit), die von Verdrahtungsmaterialien elektrischer/elektronischer Geräte gefordert werden, sind in UL, IIS, usw. festgelegt. Insbesondere bei dem Feuerhemmvermögen variiert das Testverfahren in Abhängigkeit vom verlangten Level (der Verwendung) und dgl. Daher reicht es in der Praxis für das Material aus, wenn es zumindest das dem verlangten Level entsprechende Feuerhemmvermögen hat. Erwähnt werden können z. B. das entsprechende Feuerhemmvermögen, bei dem der vertikale Flammetest (VW-1), der in UL 1581 festgelegt ist (Referenzstandard für elektrische Drähte, Kabel und flexible Seile) oder der horizontale Test und der Neigungstest, die in IIS C 3005 festgelegt sind (Testverfahren für mit Kautschuk/Kunststoff isolierte Drähte) bestanden werden.

Wenn ein Halogen-freies, feuerhemmendes Material mit Feuerhemmvermögen, das hoch genug ist, den VW-1 und den Neigungstest zu bestehen, hergestellt wird, ist es dabei bisher notwendig, 120 Gew.-Teile oder mehr eines Metallhydrats als feuerhemmenden Zusatzstoff in 100 Gew.-Teile einer Harzkomponente, z. B. ein Copolymer der Ethylen-Reihe zu mischen. Das Resultat ist, daß das Problem auftritt, daß die mechanischen Charakteristika, z. B. die Zugeigenschaften und die Abriebfestigkeit des Überzugsmaterials deutlich verschlechtert werden. Zur Lösung dieses Problems wird eine Maßnahme zur Senkung des Anteils des Metallhydrats (z. B. auf etwa 120 Gew.-Teile eines Metallhydrats als feuerhemmender Zusatzstoff auf 100 Gew.-Teile eines Harzes) ergriffen und roter Phosphor zugesetzt.

Mitunter werden Verdrahtungsmaterialien, die gängigerweise in elektrischen/elektronischen Geräten verwendet werden und deren Überzugsmaterial eine Polyvinylchlorid-Verbindung oder eine Polyolefin-Verbindung ist, der ein feuerhemmender Zusatzstoff der Halogen-Reihe zugemischt ist, unter Erhalt verschiedener Farben gefärbt, z. B. indem die Oberfläche elektrischer Drähte, elektrischer Kabel und elektrischer Cords bedruckt wird, um die Typen von Verdrahtungsmaterialien und Verbindungen zu unterscheiden.

Halogen-freie Überzugsmaterialien, die ein Metallhydrat und roten Phosphor zugemischt enthalten, um ein höheres Feuerhemmvermögen und bessere mechanische Charakteristika zu gewährleisten, können allerdings wegen der Farbe des roten Phosphors nicht bedruckt werden oder können nicht willkürlich gefärbt werden, so daß sie das Problem haben, daß sie keine Verdrahtungsmaterialien liefern können, die eine einfache Unterscheidung der Typen und Verbindungen zulassen. Außerdem besitzt Phosphor, der nach einem Wegwerfen des feuerhemmenden Materials, das Phosphor enthält, freigesetzt wird, das Problem, daß er die Umwelt belastet, z. B. durch Verunreinigung des Wassers durch Eutrophierung.

Außerdem wird manchmal von Verdrahtungsmaterialien, die in elektrischen/elektronischen Geräten verwendet werden, verlangt, daß sie eine Wärmebeständigkeit von 80 bis 105°C oder sogar von 125°C haben, wenn sie kontinuierlich

verwendet werden.

In diesem Fall wird ein Verfahren angewendet, bei dem das Überzugsmaterial durch ein Elektronenstrahl-Vernetzungsverfahren oder ein Verfahren der chemischen Vernetzung vernetzt wird, um das Verdrahtungsmaterial in hohem Maße wärmebeständig zu machen.

Während das vernetzte Verdrahtungsmaterial bezüglich der Wärmebeständigkeit des Überzugsmaterials verbessert wird, ist es allerdings unmöglich, es wieder zu schmelzen. Daher wird betont, daß es schwierig ist, dieses Material wieder zu verwenden, was die Wiederverwertbarkeit desselben schlecht macht. Wenn z. B. ein Metall, das als Leiter verwendet wird, regeneriert wird, muß das Überzugsmaterial z. B. in vielen Fällen verbrannt werden, was bedeutet, daß das oben genannte Umweltproblem bezüglich des herkömmlichen Halogen- oder Phosphor-haltigen Überzugsmaterials nicht vermieden werden kann.

Andererseits gibt es als Technik, in der ein Verdrahtungsmaterial mit einer Wärmebeständigkeit in der Größenordnung von 105°C ohne Durchführung einer solchen Vernetzung realisiert wird, eine Technik, in der ein Harz mit hohem Schmelzpunkt, z. B. ein Harz der Polypropylen-Reihe verwendet wird. Obgleich ein solches Harz eine gute Wärmebeständigkeit hat, ist allerdings die Flexibilität schlecht; wenn das Verdrahtungsmaterial, das mit einem solchen Harz überzogen ist, gebogen wird, wird das Phänomen beobachtet, daß die Oberfläche weiß wird.

Dieses Phänomen des Weißwerdens wird bei Verdrahtungsmaterialien, die üblicherweise in elektrischen/elektronischen Geräten verwendet werden, und die mit einer Polyvinylchlorid-Verbindung überzogen sind, nicht beobachtet. Dagegen wird im Fall von Verdrahtungsmaterialien, die mit einem Halogen-freien, feuerhemmenden Material, dem eine große Menge eines Metallhydroxids zugemischt ist, überzogen sind, dieses Phänomen des Weißwerdens ungeachtet der Tatsache, ob sie dem Vernetzungsverfahren unterworfen wurden oder nicht, deutlich. Um das gängige Halogen-freie, feuerhemmende Material, das beim Biegen weiß wird, für Verdrahtungsmaterialien zu verwenden, wurde eine weitere Verbesserung gefordert.

Da die maximale Einsatztemperatur eines Verdrahtungsmaterials, das mit einer Polyvinylchlorid-Verbindung überzogen ist, in der Größenordnung von 105°C als Temperatur des UL-Standards liegt, wird ein Halogen-freies feuerhemmendes Material zur Verwendung als Ersatz für das Verdrahtungsmaterial gefordert, um diese Wärmebeständigkeit zu erreichen. Da für eine Wärmebeständigkeit von 105°C nach UL z. B. der Test auf Verformung in der Wärme und der Alterungsversuch in der Wärme in einer Atmosphäre von 136°C verlangt werden, ist es notwendig, daß das Halogen-freie feuerhemmende Material als Ersatz bei mindestens 136°C nicht schmilzt.

Außerdem haben Formteile, wie z. B. Netzstecker ähnliche Probleme wie die oben genannten; es wurde die Entwicklung von Formteilen gewünscht, die Wärmebeständigkeit, Flexibilität und Feuerhemmvermögen aufweisen, die wiederverwertet werden können und die wieder formgepreßt werden können.

Zusammenfassung der Erfindung

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer feuerhemmenden Harzzusammensetzung, die die obigen Probleme löst, die ausgezeichnetes Feuerhemmvermögen, ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und ausgezeichnete mechanische Merkmale hat und die, wenn sie weggeworfen wird, z. B. vergraben oder verbrannt wird, weder Schwermetallverbindungen absondert, noch eine große Menge an Rauch oder gefährlicher Gase erzeugt, so daß jüngere Umweltprobleme gelöst werden können. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Formteils, das die obigen Probleme löst, das hervorragendes Feuerhemmvermögen, hervorragende Wärmebeständigkeit und hervorragende mechanische Charakteristika hat, und das, wenn es verworfen wird, z. B. vergraben oder verbrannt wird, weder Schwermetallverbindungen ausschleudert noch eine große Menge Rauch oder gefährlicher Gase produziert, so daß jüngere Umweltprobleme gelöst werden können. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung einer feuerhemmenden Harzzusammensetzung, die ein Überzugsmaterial liefert, das wieder geschmolzen werden kann und so seine Wiederverwendung erlaubt; das beim Biegen nicht weiß wird und das nicht leicht verkratzt wird, während es gleichzeitig den oben aufgeführten Anforderungen genügt. Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verdrahtungsmaterials, eines Lichtleitfaserkerns, eines Lichtleitfaser-Cords bzw. weiterer Formteile, in denen diese Zusammensetzung verwendet wird.

Andere und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen aus der folgenden Beschreibung klar werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist eine Querschnittsdarstellung eines Beispiels des Lichtleitfaser-Kerndrahts der vorliegenden Erfindung, der eine Überzugsschicht direkt um den äußeren Umfang eines Lichtleitfaser-Elementardrahts angeordnet hat.

Fig. 2 ist eine Querschnittsdarstellung eines Beispiels des Lichtleitfaser-Cords der vorliegenden Erfindung, in dem eine Überzugsschicht um den äußeren Umfang eines Lichtleitfaser-Kerndrahts, an dem entlang einer Reihe von Zugfestigkeitsfasern angeordnet sind (in Längsrichtung), ausgebildet ist.

Fig. 3 ist eine Querschnittsdarstellung eines anderen Beispiels des Lichtleitfaser-Cords der vorliegenden Erfindung, in dem eine Reihe von Zugfestigkeitsfasern entlang jedem der äußeren Umfänge von zwei Lichtleitfaser-Kerndrahten angeordnet sind und eine Überzugsschicht um die resultierenden äußeren Umfänge ausgebildet ist.

Fig. 4 ist eine Vorderansicht einer Apparatur zum Testen der Abriebfestigkeit.

Fig. 5 ist eine Vorderansicht des Rakels in der Apparatur zum Testen der Abriebfestigkeit, wie sie in Fig. 4 gezeigt ist.

Fig. 6 ist eine schematische Darstellung, die ein Verfahren zum Untersuchen der Flexibilität zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Zur Lösung der obigen Aufgaben werden in der vorliegenden Erfindung bereitgestellt:

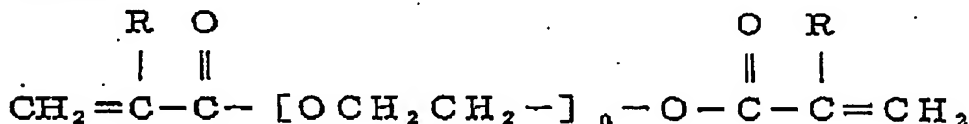
(1) Feuerhemmende Harzzusammensetzung, die:

eine thermoplastische Harzkomponente (A), welche (a) 100 Gew.-Teile eines Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder eines hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) 10 bis 100 Gew.-Teile eines Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe; (c) 30 bis 400 Gew.-Teile eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers und (d) 0 bis 200 Gew.-Teile eines Polypropylenharzes, und (e) 0,01 bis 0,6 Gew.-Teile eines organischen Peroxids (f) 0,03 bis 1,8 Gew.-Teile eines Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe, und 50 bis 300 Gew.-Teile eines Metallhydrats (B), bezogen auf 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A), umfaßt; wobei das Metallhydrat (B) so ist, daß (i) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 50 Gew.-Teilen oder mehr, aber weniger als 100 Gew.-Teilen vorliegt, 50 Gew.-Teile oder mehr des Metallhydrats (B) pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) aus einem Metallhydrat hergestellt wurden, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist; oder (ii) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 100 Gew.-Teilen oder mehr, aber 300 Gew.-Teilen oder weniger vorliegt, mindestens die Hälfte der Menge des Metallhydrats (B) aus einem Metallhydrat hergestellt wurde, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist, und wobei die feuerhemmende Harzzusammensetzung ein Gemisch der obigen Formulierung ist, das bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, erwärmt und geknetet wurde.

(2) Feuerhemmende Harzzusammensetzung, die:

eine thermoplastische Harzkomponente (A), welche (a) 100 Gew.-Teile eines Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder eines hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) 10 bis 100 Gew.-Teile eines Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe; (c) 50 bis 250 Gew.-Teile eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers und (d) 0 bis 100 Gew.-Teile eines Polypropylenharzes, und (e) 0,01 bis 0,6 Gew.-Teile eines organischen Peroxids, (f) 0,03 bis 1,8 Gew.-Teile eines Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe, und 50 bis 300 Gew.-Teile eines Metallhydrats (B), bezogen auf 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A), umfaßt; wobei das Metallhydrat (B) so ist, daß (i) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 50 Gew.-Teilen oder mehr, aber weniger als 100 Gew.-Teilen vorliegt, 50 Gew.-Teile oder mehr des Metallhydrats (B) pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) aus einem Metallhydrat hergestellt wurden, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist; oder (ii) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 100 Gew.-Teilen oder mehr, aber 300 Gew.-Teilen oder weniger vorliegt, mindestens die Hälfte des Metallhydrats (B) aus einem Metallhydrat hergestellt wurde, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist, und wobei die feuerhemmende Harzzusammensetzung ein Gemisch der obigen Formulierung ist, das bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, erwärmt und geknetet wurde.

(3) Die feuerhemmende Harzzusammensetzung, wie sie in den obigen Absätzen (1) oder (2) dargestellt ist, worin das Vernetzungsmittel (f) ein Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe ist, das durch die folgende Formel dargestellt wird:



worin R H oder CH₃ darstellt, und n eine ganze Zahl von 1 bis 9 ist.

(4) Die feuerhemmende Harzzusammensetzung, wie sie in einem der obigen Absätze (1) bis (3) definiert ist, worin das Metallhydrat (B) Magnesiumhydroxid ist.

(5) Die feuerhemmende Harzzusammensetzung, wie sie in einem der obigen Absätze (1) bis (4) definiert ist, worin das Silan-Haftmittel eine Silan-Verbindung ist, die eine Vinyl-Gruppe und/oder eine Epoxy-Gruppe an ihrem Ende hat.

(6) Formteil, das eine Überzugsschicht aus der feuerhemmenden Harzzusammensetzung, wie sie in einem der obigen Absätze (1) und (3) bis (5) definiert ist, auf der Außenseite eines Leiters oder eines optischen Faserleitungselements (Lichtleitfaser-Elementdrahts) oder/und eines optischen Faserleitungskerns (Lichtleitfaser-Kerndrahts) hat.

(7) Formteil, das durch Formpressen der feuerhemmenden Harzzusammensetzung, wie sie in einem der obigen Absätze (2) bis (5) definiert ist, erhalten wird.

(8) Verfahren zur Herstellung einer feuerhemmenden Harzzusammensetzung, d. h. der feuerhemmenden Harzzusammensetzung, wie sie in einem der obigen Absätze (1) bis (5) definiert ist, umfassend:

gleichzeitiges Erwärmen und Kneten (a) des Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder des hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird; (b) des Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe; (c) des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers; (d) des Polypropylenharzes; (e) des organischen Peroxids; (f) des Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe und des Metallhydrats (B) bei der Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, um so eine Vernetzung durchzuführen; und

(9) Verfahren zur Herstellung einer feuerhemmenden Harzzusammensetzung, d. h. der feuerhemmenden Harzzu-

zusammensetzung, wie sie in einem der obigen Absätze (1) bis (5) definiert ist, umfassend:

einen ersten Schritt des Erwärms und Knetens (a) des Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder des hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) des Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe, (c) des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers und (d) des Polypropylenharzes unter Erhalt der thermoplastischen Harzkomponente (A) und

einen zweiten Schritt eines Erwärms und Knetens der resultierenden Harzkomponente (A), (c) des organischen Peroxids, (f) des Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe und des Metallhydrats (B) bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, um so eine Vernetzung durchzuführen.

In der vorliegenden Erfindung ist es durch geeignetes Einstellen der Menge des organischen Peroxids, das gleichzeitig mit den Harzingredientien enthalten ist, und der Menge und des Typs des Vernetzungsmittels möglich, die vernetzte Struktur locker und mit geringer Vernetzungsdichte herzustellen; außerdem kann durch Auswählen eines spezifischen Metallhydrats eine große Menge des Metallhydrats zugesetzt werden.

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung demillimeter beschrieben.

Zunächst werden die einzelnen Ingredientien der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung beschrieben.

(A) Thermoplastische Harzkomponente

Die thermoplastische Harzkomponente (A) umfaßt (a) ein Blockcopolymer, das sich aus mindestens zwei Polymerblöcken A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutionelle Komponente bestehen, und mindestens einem Polymerblock B, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle Komponente besteht, zusammensetzt, und/oder ein hydriertes Blockcopolymer, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) einen Weichmacher für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe, (c) ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer und (d) ein Polypropylenharz.

Ingrediens (a)

Blockcopolymer

Das Ingrediens (a) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist ein Blockcopolymer, das sich aus mindestens zwei Polymerblöcken A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutionelle Komponente bestehen, und mindestens einem Polymerblock B, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle Komponente besteht, zusammensetzt, oder es ist ein hydriertes Blockcopolymer, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, oder es ist ein Gemisch der genannten. Beispiele für das Ingrediens (a) umfassen ein aromatische Vinyl-Verbindung/konjugierte Dien-Verbindung-Blockcopolymer, mit einer Struktur A-B-A, B-A-B-A, A-B-A-B-A, oder dgl., oder eins, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird. Das obige (hydrierte) Blockcopolymer (im folgenden ist mit dem Ausdruck "(hydriertes) Blockcopolymer" ein Blockcopolymer und/oder ein hydriertes Blockcopolymer gemeint) enthält im allgemeinen 5 bis 60 Gew.-% und vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% einer aromatischen Vinyl-Verbindung.

Vorzugsweise besteht der Polymerblock A, der hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutionelle Komponente hergestellt ist, nur aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung oder er ist ein Copolymerblock aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung in einer Menge von im allgemeinen 50 Gew.-% oder mehr und vorzugsweise 70 Gew.-% oder mehr und einer (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung (im allgemeinen ist mit "eine (hydrierte) konjugierte Dien-Verbindung" eine konjugierte Dien-Verbindung und/oder eine hydrierte konjugierte Dien-Verbindung gemeint). Der Polymerblock B, der hauptsächlich aus einer (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle Komponente hergestellt ist, besteht vorzugsweise nur aus einer (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung oder ist ein Copolymerblock aus einer (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung in einer Menge von im allgemeinen 50 Gew.-% oder mehr und vorzugsweise 70 Gew.-% oder mehr und einer aromatischen Vinyl-Verbindung. Sowohl in dem Polymerblock A, der hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutionelle Komponente besteht, als auch im Polymerblock B, der hauptsächlich aus einer (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle Komponente besteht, kann die Verteilung der Repeatingeinheiten in der Molekülkette, die von der aromatischen Vinyl-Verbindung oder der (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung stammen, eine statistische Verteilung, eine konische Verteilung (eine, in der die Monomer-Komponente entlang der Molekülkette zunimmt oder abnimmt), eine partielle Blockverteilung oder eine Kombination dieser sein. Wenn es zwei oder mehr Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutionelle Komponente bestehen, oder zwei oder mehr Polymerblöcke B, die hauptsächlich aus einer (hydrierten) konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle Komponente bestehen, sind, sind die Strukturen derselben gleich oder verschieden.

Als aromatische Vinyl-Verbindung, die das (hydrierte) Blockcopolymer bildet, können z. B. eine oder mehrere der Verbindungen Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, p-tert-Butylstyrol und dgl. ausgewählt werden, wobei Styrol der Vorzug gegeben wird. Als konjugierte Dien-Verbindung wird eine oder mehrere der Verbindungen Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2, 3-Dimethyl-1,3-butadien und dgl. gewählt; unter diesen sind Butadien, Isopren und eine Kombination davon günstig.

Als Mikrostruktur des Polymerblock B, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutionelle

Komponente besteht, kann eine beliebige Mikrostruktur gewählt werden. Im Fall eines Polybutadien-Blocks z. B. sind die, in denen der Anteil einer 1,2-Mikrostruktur 20 bis 50% und insbesondere 25 bis 45% ist, günstig; vorteilhaft sind auch die, in denen mindestens 90% der aliphatischen Doppelbindungen, die von Butadien stammen, hydriert sind. Im Fall eines Polyisopren-Blocks sind die, in denen 70 bis 100 Gew.-% der Isopren-Verbindung eine 1,4-Mikrostruktur haben und mindestens 90% der aliphatischen Doppelbindungen, die von der Isopren-Verbindung stammen, hydriert sind, bevorzugt.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des (hydrierten) Blockcopolymers, das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird und die obige Struktur hat, liegt vorzugsweise im Bereich von 5 000 bis 1 500 000, bevorzugter im Bereich von 10 000 bis 550 000, weiter bevorzugt im Bereich von 100 000 bis 550 000 und besonders bevorzugt im Bereich von 100 000 bis 400 000. Die Molekulargewichtsverteilung (das Verhältnis (M_w/M_n) des Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n)) ist vorzugsweise 10 oder weniger, bevorzugter 5 oder weniger und noch günstiger 2 oder weniger. Die Molekülstruktur des (hydrierten) Blockcopolymers kann eine geradkettige Struktur, eine verzweigte Struktur, eine radiale Struktur oder eine Kombination dieser sein.

Als Verfahren zur Herstellung des (hydrierten) Blockcopolymers wurden viele Verfahren vorgeschlagen; als typisches Verfahren kann beispielsweise ein Verfahren, das in JP-B-40-23798 ("JP-B" meint eine geprüfte japanische Patentveröffentlichung) beschrieben ist, angewendet werden; bei diesem Verfahren wird eine Blockpolymerisation in einem inaktiven Lösungsmittel und Verwendung eines Lithium-Katalysators oder eines Katalysators vom Ziegler-Typ unter Erhalt des Blockcopolymers durchgeführt. Ferner kann das Blockcopolymer, das nach dem obigen Verfahren erhalten wird, z. B. in einem inaktiven Lösungsmittel in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators hydriert werden, wobei (hydriertes) Blockcopolymer erhalten wird.

Als typische Beispiele für das oben genannte (hydrierte) Blockcopolymer können SBS (Styrol/Butadien-Blockcopolymer), SIS (Styrol/Isopren-Blockcopolymer), SEBS (hydriertes SBS) und SEPS (hydriertes SIS) genannt werden. In der vorliegenden Erfindung ist ein besonders vorteilhaftes (hydriertes) Blockcopolymer ein hydriertes Blockcopolymer, das einen Polymerblock A, der hauptsächlich aus Styrol als konstitutioneller Komponente besteht, und einen Polymerblock B, der hauptsächlich aus Isopren als konstitutioneller Komponente besteht, umfaßt, wobei 70 bis 100 Gew.-% Isopren eine 1,4-Mikrostruktur haben und mindestens 90% der aliphatischen Doppelbindungen, die vom Isopren stammen, hydriert sind und es ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 50 000 bis 550 000 hat. Noch bevorzugter ist das oben genannte hydrierte Blockcopolymer, wenn 90 bis 100 Gew.-% Isopren eine 1,4-Mikrostruktur haben.

Ingrediens (b)

Weichmacher für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe

Als Ingrediens (b) kann in der vorliegenden Erfindung ein Mineralöl der nicht-aromatischen Reihe oder ein flüssiger oder niedermolekulargewichtiger synthetischer Weichmacher eingesetzt werden.

Der Mineralöl-Weichmacher, der für Kautschuke verwendet wird, ist ein kombiniertes Gemisch aus drei Komponenten, einem aromatischen Ring, einem Naphthen-Ring und einer Paraffinkette, das folgendermaßen unterschieden wird: eins, in dem der Anteil der Kohlenstoffatome der Paraffinkette sich auf 50% oder mehr der Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome beläuft, wird der Paraffinreihe zugehörig bezeichnet, eins, in dem der Anteil der Kohlenstoffatome des Naphthen-Rings sich auf 30 bis 40% der Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome beläuft, wird als zur Naphthen-Reihe gehörig bezeichnet, und eins, in dem sich der Anteil der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings auf bis 30% oder mehr beläuft, wird als zur aromatischen Reihe zugehörig bezeichnet.

Der Weichmacher für Kautschuk der Mineralöl-Reihe, der als Ingrediens (b) in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist einer, der nach der obigen Einteilung zur paraffinischen Reihe oder naphthenischen Reihe gehört. Die Verwendung eines Weichmachers der aromatischen Reihe macht das Ingrediens (a) löslich, wobei die Vernetzungsreaktion verhindert wird, was ungünstig ist, da die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Zusammensetzung nicht verbessert werden können. Als Ingrediens (b) ist ein Weichmacher der Paraffin-Reihe günstig, und unter Weichmachern der Paraffin-Reihe ist einer, der eine kleinere aromatische Ringkomponente hat, besonders vorteilhaft.

Vorzugsweise sind die Eigenschaften dieser Weichmacher für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe so, daß die kinematische Viskosität bei 37,8°C 20 bis 500 cSt ist, der Fließpunkt -10 bis -15°C ist und der Flammpunkt (COC) 170 bis 300°C ist.

Die zuzusetzende Menge des Ingrediens (b) ist 10 bis 100 Gew.-Teile und vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Ingrediens (a). Wenn die zugesetzte Menge weniger als 10 Gew.-Teile ist, wird das erhaltene Verdrahtungsmaterial die Flexibilität verlieren. Wenn dagegen die zugesetzte Menge über 100 Gew.-Teile ist, schwitzt der Weichmacher leicht aus, was die Gefahr mit sich bringt, daß das Verdrahtungsmaterial klebrig gemacht wird und seine mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden.

Ein Teil des Ingrediens (b) kann nach der Wärmebehandlung in Gegenwart des Peroxids zugesetzt werden, allerdings kann es in einigen Fällen ein Auschwitzen verursachen.

Das Ingrediens (b) hat vorzugsweise ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 100 bis 2 000.

Ingrediens (c)

Ethylen/ α -Olefin-Copolymer

Als Ingrediens (c) zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung wird ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer verwendet. Vorzugsweise ist das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (c) ein Copolymer aus Ethylen mit einem α -Olefin, das 3 bis 12 Kohlenstoffatome hat; als typische Beispiele für das α -Olefin können Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Dodecen genannt werden. Wenn im Ingrediens (c) das α -Olefin Propylen ist, ist der Anteil der

Propylen-Komponente weniger als 50%.

Das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer umfaßt z. B. LLDPE (geradkettiges Polyethylen niedriger Dichte), LDPE (Polyethylen niedriger Dichte), VLDPE (Polyethylen sehr niedriger Dichte) und ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer, das in Gegenwart eines Einzentrumkatalysators synthetisiert wird. Unter diesen ist das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer, das in Gegenwart eines Einzentrumkatalysators synthetisiert wird unter Berücksichtigung der Annehmbarkeit eines zuzusetzenden Füllstoffs und der Flexibilität der Harzzusammensetzung, die durch die vorliegende Erfindung angestrebt wird, bevorzugt. Vorzugsweise ist die Dichte des Copolymers 0,93 g/cm³ oder weniger, bevorzugter 0,925 g/cm³ oder weniger und besonders bevorzugt 0,92 g/cm³ oder weniger. Es gibt keine besondere Untergrenze für die Dichte, aber im allgemeinen ist die Untergrenze 0,850 g/cm³.

Außerdem hat das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (c) vorzugsweise einen Schmelzflußindex (ASTM D-1238) von 0,5 bis 30 g/10 min.

Zur Herstellung des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers, das in Gegenwart eines Einzentrumkatalysators synthetisiert wird und das in der vorliegenden Erfindung verwendbar ist, kann ein bekanntes Verfahren, das z. B. in JP-A-6-306121 ("JP-A" meint eine ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung) oder JP-T-7-500622 ("JP-T" meint eine veröffentlichte japanische Übersetzung der internationalen PCT-Anmeldung) beschrieben ist, verwendet werden.

Der Einzentrumkatalysator ist einer, dessen aktiver Polymerisationspunkt einzeln vorliegt und eine hohe Polymerisationsaktivität hat. Der Einzentrumkatalysator wird auch als Metallocen-Katalysator oder Kaminsky-Katalysator bezeichnet. Das unter Verwendung dieses Katalysators synthetisierte Ethylen/ α -Olefin-Copolymer ist dadurch gekennzeichnet, daß die molekulare Verteilung und die Zusammensetzungsverteilung eng sind.

Da das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer, das in Gegenwart eines solchen Einzentrumkatalysators synthetisiert wird, z. B. eine hohe Zugfestigkeit, Reißfestigkeit und Schlagzähigkeit hat, wenn es in einem Halogen-freien feuerhemmenden Material (ein Überzugsmaterial eines Verdrahtungsmaterials) verwendet wird, von dem verlangt wird, daß es in hoher Konzentration mit einem Metallhydrat gefüllt ist, wird der Vorteil erzielt, daß die Verschlechterung in der mechanischen Merkmale aufgrund des in hoher Konzentration eingefüllten Metallhydrats möglichst gering gehalten wird.

Im Vergleich zu der Verwendung des üblichen Ethylen/ α -Olefin-Copolymers bewirkt die Verwendung des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers, das unter Verwendung eines Einzentrumkatalysators synthetisiert wird, einen Anstieg der Schmelzviskosität oder eine Verringerung der Schmelzspannung, was ein Problem bei der Formbarkeit verursacht. In dieser Hinsicht gibt es ein Copolymer, in dem die Formbarkeit durch Einführung von langkettigen Verzweigungen unter Verwendung eines asymmetrischen Katalysators als Einzentrumkatalysator (Constrained Geometry Catalytic Technology) oder durch Bilden von zwei Spitzen in der Molekulargewichtsverteilung durch Verbinden von zwei Polymerisationstanks zur Zeit der Polymerisation (Advanced Performance Terpolymer) verbessert wird.

Vorzugsweise ist das Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (c), das in Gegenwart eines Einzentrumkatalysators synthetisiert wird und in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, das oben genannte, das in seiner Formbarkeit verbessert ist; als Beispiele dafür sind "AFFINITY" und "ENGAGE" (Marken von Dow Chemical Co.) und "EXACT" (Marke von Exxon Chemical Co., auf den Markt gebracht worden.

Wenn die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Überzugsmaterial z. B. von isolierten Drähten, Elektrokabeln, elektrischen Cords, Lichtleitfaser-Kerndrähten und Lichtleitfaser-Cords verwendet wird, liegt die zugesetzte Menge des Ingredients (c) pro 100 Gew.-Teile des Ingredients (a) zwischen 30 und 400 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 50 und 300 Gew.-Teilen und bevorzugter zwischen 50 und 200 Gew.-Teilen. Wenn die zugesetzte Menge weniger als 30 Gew.-Teile ist, wird es schwierig, eine hohe Einfüllmenge des Metallhydrats zu erreichen, was das Problem bewirkt, daß die mechanischen Charakteristika der erhältlichen Zusammensetzung verschlechtert sind. Wenn dagegen die zugesetzte Menge über 400 Gew.-Teile ist, entsteht das Problem, daß die Flexibilität verlorengeht und der Weichmacher für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe aus der resultierenden Zusammensetzung austritt.

Wenn die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einem Formteil verwendet wird, beträgt die zugesetzte Menge des Ingredients (c) pro 100 Gew.-Teile des Ingredients (a) 50 bis 200 Gew.-Teile. Wenn die zugesetzte Menge in diesem Bereich liegt, wird die Formbarkeit in besonders einfacher Weise gewährleistet, ferner sind die mechanischen Charakteristika für das Formteil zufriedenstellend.

Ingredients (d)

Polypropylenharz

Als Polypropylenharz, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, kann z. B. ein Homopolypropylen, ein statistisches Ethylen/Propylen-Copolymer, ein Ethylen/Propylen-Blockcopolymer und ein Copolymer aus Propylen und einer kleinen Menge eines anderen α -Olefins (z. B. 1-Buten, 1-Hexen und 4-Methyl-1-penten) genannt werden.

Das statistische Ethylen/Propylen-Copolymer bezeichnet hier ein Copolymer, in dem der Anteil der Ethylen-Komponente im Bereich von etwa 1 bis 4 Gew.-% liegt; das Ethylen/Propylen-Blockcopolymer bezeichnet ein Copolymer, in dem der Anteil der Ethylen-Komponente im Bereich von etwa 5 bis 20 Gew.-% liegt.

In der vorliegenden Erfindung kann das Ingredients (d), ein Polypropylenharz, derart eingesetzt werden, daß ein Teil davon nach dem Erwärmen und Kneten bei der Herstellung der thermoplastischen Harzkomponente (A), die unter Bildung eines partiell vernetzten Produktes erwärmt und geknetet wird, zugesetzt wird.

Das Polypropylenharz, das vor dem Erwärmen und Kneten in (A) gemischt wird, wird aufgrund der Anwesenheit des Ingredients (e) beim nachfolgenden Erwärmen und Kneten thermisch zersetzt, wodurch das Molekulargewicht in geeigneter Weise verringert wird.

Als Polypropylenharz, das vor dem Erwärmen und Kneten zugesetzt wird, wird vorzugsweise eins mit einer MFR (ASTM-D-1238, L-Bedingungen, 230°C) von 0,1 bis 10 g/10 min, bevorzugter von 0,1 bis 5 g/10 min und noch bevorzugter von 0,1 bis 3 g/10 min verwendet.

Wenn die MFR des Polypropylenharzes kleiner als 0,1 g/10 min ist, ist das Molekulargewicht des Polypropylenharzes

selbst nach der Wärmebehandlung nicht verringert, was die Formbarkeit der erhaltenden Harzzusammensetzung in einigen Fällen schlecht macht, wohingegen, wenn die MFR des Polypropylenharzes über 10 g/10 min liegt, das Molekulargewicht zu sehr verringert ist, was die Kautschukelastizität der erhaltenen Harzzusammensetzungen in einigen Fällen schlecht macht.

Als Polypropylen, das nach dem Erwärmen und Kneten zugemischt wird, ist eins, das den Anforderungen zum Zeitpunkt des Extrudierens zur Bildung einer Überzugsschicht genügt, geeignet; vorzugsweise ist die MFR 5 bis 200 g/10 min, bevorzugter 8 bis 150 g/10 min und noch bevorzugter 10 bis 100 g/10 min.

Wenn das Zumischen nach dem Erwärmen und Kneten bei einer MFR des Polypropylenharzes von kleiner als 5 g/10 min durchgeführt wird, wird die Formbeständigkeit der erhaltenen Harzzusammensetzungen in einigen Fällen schlecht, wohingegen bei einer MFR von über 200 g/10 min die Kautschukelastizität der erhaltenen Harzzusammensetzung in einigen Fällen schlecht wird.

Wenn die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Überzugsmaterial z. B. für isolierte Drähte, Elektrokabel, elektrische Cords, Lichtleitfaser-Kerndrähte und Lichtleitfaser-Cords verwendet wird, liegt die zugesetzte Menge des Ingrediens (d) zwischen 0 und 200 Gew.-Teilen, vorzugsweise zwischen 0 und 60 Gew.-Teilen und noch bevorzugter zwischen 10 und 60 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Ingrediens (a). Wenn die zugesetzte Menge des Polypropylenharzes (d) höher als 200 Gew.-Teile ist, gibt das Problem, daß die Harzzusammensetzung hart wird, was die Flexibilität schlecht macht.

Obgleich das Ingrediens (d) dazu dient, die Extrudierbarkeit der Harzzusammensetzung bei gesicherter Wärmebeständigkeit günstig zu machen, kann das Ingrediens (d) weggelassen werden, wenn keine hohe Wärmebeständigkeit benötigt ist. Wenn das Ingrediens (d) nicht verwendet wird, wird die verwendete Menge des Ingrediens (h) im allgemeinen so gesteuert, daß eine Harzzusammensetzung gewährleistet, die insgesamt eine gute Extrudierbarkeit hat.

Wenn die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung in einem Formteil verwendet wird, ist die zugesetzte Menge des Ingrediens (d) pro 100 Gew.-Teile des Ingrediens (a), zwischen 0 und 100 Gew.-Teilen. Wenn die zugesetzte Menge in diesem Bereich liegt, wird die Formbeständigkeit gewährleistet, die mechanischen Charakteristika des Formteils sind zufriedenstellend.

Ingrediens (e)

Organisches Peroxid

Als organisches Peroxid, das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, können beispielsweise Dicumylperoxid, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3, 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, n-Butyl-4,4-bis(tert-butylperoxy)valerat, Benzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, tert-Butylperoxybenzoesäure, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, Diacetylperoxid, Lauroylperoxid und tert-Butylcumylperoxid genannt werden.

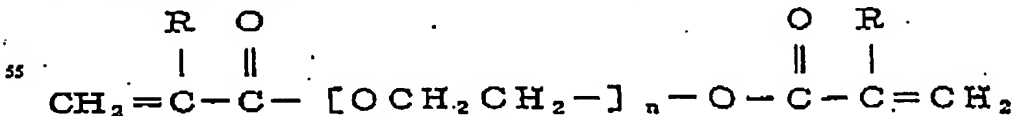
Von diesen 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3 im Hinblick auf den Geruch, die Führung und die Stabilität gegen Verschmoren am günstigsten.

Die Menge des organischen Peroxids (e), die zu 100 Gew.-Teilen der thermoplastischen Harzkomponente (A) gegeben wird, liegt im Bereich von 0,01 bis 0,6 Gew.-Teil und vorzugsweise von 0,03 bis 0,5 Gew.-Teil. Durch Auswählen des Peroxids in diesem Bereich kann eine partiell vernetzte Zusammensetzung mit hervorragender Extrudierbarkeit erhalten werden, ohne daß eine körnige Struktur auftritt, da die Vernetzung nicht übermäßig fortschreitet.

Ingrediens (f)

Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe

Bei der Herstellung der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung oder der darin verwendeten thermoplastischen Harzkomponente (A) wird eine partiell vernetzte Struktur zwischen dem thermoplastischen aromatischen Vinyl-Elastomer und dem Ethylen/ α -Olefin-Copolymer durch ein Vernetzungsmittel in Gegenwart des organischen Peroxids gebildet. Als das Vernetzungsmittel, das zu dieser Zeit verwendet wird, kann ein Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe, das durch die Formel:



dargestellt wird, in der R ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-Gruppe darstellt und n eine ganze Zahl von 1 bis 9 ist, genannt werden. Mit dem Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe sind hier Vernetzungsmittel der Acrylat-Reihe und Methacrylat-Reihe gemeint. Typischerweise können Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, ein Polyethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat genannt werden.

Zusätzlich können die, die eine Allyl-Gruppe am Ende haben, z. B. Diallylfumarat, Diallylphthalat, Tetraallyloxycyethan und Triallylcyranurat eingesetzt werden.

Von den oben genannten ist insbesondere eine Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe, worin n 1 bis 6 ist, einschließlich Ethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat, vorteilhaft.

In der vorliegenden Erfindung ist Triethylenglykoldimethacrylat am günstigsten, da es einfach gehandhabt werden kann, seine Kompatibilität mit anderen Ingredienzen gut ist, es Peroxid auflösende Wirkung zeigt und als Dispersions-

hilfsmittel des Peroxids wirkt, um so den Vernetzungseffekt während des Erwärms und Knetens gleichmäßig und effektiv zu machen, wodurch ein partiell vernetztes thermoplastisches Harz erhalten wird, dessen Härte- und Kautschukelastizität ausgewogen sind. Durch Verwendung einer solchen Verbindung wird die Vernetzung nicht unzureichend oder übermäßig, und daher kann während des Erwärms und Knetens eine gleichmäßige und effiziente partielle Vernetzungsreaktion erwartet werden.

Der zugesetzte Anteil des Vernetzungsmittels, das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,03 bis 1,8 Gew.-Teile und bevorzugter im Bereich im Bereich von 0,05 bis 1,6 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A). Durch Wählen des Vernetzungsmittels in diesem Bereich läuft die Vernetzung moderat unter Erhalt einer partiell vernetzten Struktur mit geringer Vernetzungsdichte ab, ohne daß die Vernetzung übermäßig wird; es kann eine Zusammensetzung mit ausgezeichneter Extrudierbarkeit erhalten werden, ohne daß eine körnige Struktur auftritt. Der Anteil des Vernetzungsmittels, die zuzusetzen ist, ist vorzugsweise etwa das 1,5- bis 4,0-fache der zugesetzten Menge des organischen Peroxids, bezogen auf das Gewicht.

(B) Metallhydrat

Das Metallhydrat, das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, umfaßt - ist aber nicht besonders beschränkt auf - z. B. Verbindungen, die eine Hydroxyl-Gruppe oder Kristallwasser haben, z. B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Aluminiumsilicathydrat, Magnesiumsilicathydrat, basisches Magnesiumcarbonat und Hydrotalcit, die einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren verwendet werden können. Unter diesen Metallhydraten sind Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid vorteilhaft. Es ist erforderlich, daß mindestens ein Teil des Metallhydrats mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist; allerdings kann ein Metallhydrat, dessen Oberfläche nicht behandelt ist, oder ein Metallhydrat, dessen Oberfläche mit einem anderen Oberflächenbehandlungsagens, wie z. B. einer aliphatischen Säure behandelt ist, zusätzlich verwendet werden.

Als Silan-Haftmittel, das bei der Oberflächenbehandlung des obigen Metallhydrats verwendet wird, ist ein vernetzendes Silan-Haftmittel vorteilhaft, z. B. ein Silan-Haftmittel, das am Ende eine Vinyl-Gruppe oder eine Epoxy-Gruppe hat, z. B. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Glycidoxypentamethoxysilan, Glycidoxypentatriethoxysilan, Glycidoxypentamethylmethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltriethoxysilan und Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan; ein Silan-Haftmittel, das eine Mercapto-Gruppe am Ende hat, z. B. Mercaptopropyltrimethoxysilan und Mercaptopropyltriethoxysilan; und ein Silan-Haftmittel mit einer Amino-Gruppe, z. B. Aminopropyltriethoxysilan, Aminopropylmethoxysilan, N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropyltripropylmethoxysilan und N-(β -Aminoethyl)- γ -aminopropyltripropylmethyldimethoxysilan. Außerdem können diese Silan-Haftmittel als Kombination aus zwei oder mehreren eingesetzt werden.

Unter diesen vernetzenden Silan-Haftmitteln sind Silan-Haftmittel, die eine Epoxy-Gruppe und/oder eine Vinyl-Gruppe an ihrem Ende haben, günstiger; diese können einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren verwendet werden.

Als Magnesiumhydroxid, dessen Oberfläche mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist, und das in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, können die, die durch Oberflächenbehandlung eines, dessen Oberfläche unbehandelt ist (z. B. im Handel erhältliches Kisma 5 (Marke, hergestellt von Kyowa Kagaku Co.)), eines, dessen Oberfläche mit einer aliphatischen Säure, z. B. Stearinsäure, Ölsäure oder dgl. behandelt ist (z. B. Kisma 5A (Marke, hergestellt von Kyowa Kagaku Co.)) und eines, das mit einem Phosphat behandelt ist, mit dem obigen Silan-Haftmittel erhalten werden, und ein im Handel erhältliches Produkt aus Magnesiumhydroxid, dessen Oberfläche bereits mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist (z. B. Kisma SLH und Kisma SPH (Marken, hergestellt von Kyowa Kagaku Co.)) genannt werden.

Zusätzlich zu den oben genannten kann beispielsweise von einem Metallhydrat Verwendung gemacht werden, das durch Oberflächenbehandlung von Magnesiumhydroxid oder Aluminiumhydroxid, dessen Oberfläche teilweise mit einer aliphatischen Säure, einem Phosphat oder dgl. bereits vorbehandelt ist, mit einem Silan-Haftmittel, das eine funktionelle Gruppe, z. B. eine Vinyl-Gruppe und eine Epoxy-Gruppe, am Ende hat.

Wenn ein Metallhydrat mit einem Silan-Haftmittel behandelt wird, ist es notwendig, daß das Metallhydrat vorher mit dem Silan-Haftmittel vermischt wird. Dabei wird das Silan-Haftmittel geeigneterweise in einer Menge zugesetzt, die zur Oberflächenbehandlung ausreicht; typischerweise wird es vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Metallhydrat, zugesetzt. Das Silan-Haftmittel kann in Form einer Vorratsflüssigkeit oder einer mit einem Lösungsmittel verdünnten Flüssigkeit eingesetzt werden.

Der Anteil des Metallhydrats, der der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung zugesetzt wird, ist 50 bis 300 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A). Wenn in der vorliegenden Erfindung (i) die zugesetzte Menge des Metallhydrats 50 Gew.-Teile oder mehr, aber weniger als 100 Gew.-Teile ist, sind 50 Gew.-Teile oder mehr des Metallhydrats pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) eins, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist; oder wenn (ii) die zugesetzte Menge des Metallhydrats 100 Gew.-Teile oder mehr pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) ist, ist mindestens die Hälfte der Menge eins, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist. Es ist besonders vorteilhaft, ein Metallhydrat zu verwenden, in dem mindestens 100 Gew.-Teile des Metallhydrats, pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A), ein Magnesiumhydroxid, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt wurde, sind.

Wenn ein normales Polyolefinharz, z. B. ein Polyethylenharz und ein Polypropylenharz, als Basis harz verwendet wird und eine große Menge eines Metallhydrats zugesetzt wird, um das verlangte Feuerhemmvermögen zu erreichen, ist die mechanische Festigkeit sehr stark verringert. Im Gegensatz dazu hat die thermoplastische Harzkomponente (A) in der vorliegenden Erfindung ein ausgezeichnetes Füllstoff-Akzeptionsvermögen, da die Vernetzungsdichte niedrig ist und die Harz-Ingredienzien durch das Ingredienz (i) in einem partiell vernetzten Zustand sind. Wenn demnach eine derartige thermoplastischen Harzkomponente (A) als Basis harz verwendet wird, kann eine große Menge eines Metallhydrats zugemischt werden. Nur wenn eine spezifizierte Menge eines Metallhydrats, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist, zugemischt ist, wird die Verringerung der mechanischen Festigkeit möglichst gering gehalten, tritt kaum ein Weißwerden

beim Biegen auf und können zufriedenstellende Charakteristika für Überzugsmaterialien von Verdrahtungsmaterialien, Formteilen usw. erzielt werden.

Obgleich der detaillierte Reaktionsmechanismus beim Erwärmen/Kneten der Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung noch nicht geklärt ist, wird er wie folgt angenommen. Ein Schmelzen und Kneten der thermoplastischen Harzkomponente (A) in der vorliegenden Erfindung bewirkt, daß das Ingredienz (a) und das Ingredienz (c) in Gegenwart des Ingredienz (e) durch das Ingredienz (f) vernetzt werden. Wenn dagegen das Ingredienz (d) vorhanden ist, wird (d) durch die Wirkung des Ingredienz (e) so umgewandelt, daß die Schmelzviskosität der resultierenden Harzzusammensetzung in geeigneter Weise gesteuert werden kann. Die Schmelzviskosität der Harzzusammensetzung kann auch durch das Ingredienz (b) gesteuert werden. Daher liefert die resultierende Zusammensetzung ein vernetztes Produkt, das in seiner Gesamtheit hervorragende Extrudierbarkeit aufweist. Eine derartige Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann als partielle Vernetzung bezeichnet werden, da die Anzahl der Vernetzungspunkte im Vergleich zur normalen Vernetzung geringer ist. Eine der Gründe für das Obige ist der, daß die Vernetzung in Gegenwart einer kleinen Menge des Ingredienz (e) durchgeführt wird.

Der Vernetzungsgrad der feuerhemmenden Harzzusammensetzung kann als Skala durch eine Gelfraktion und den dynamischen Elastizitätsmodul der thermoplastischen Harzkomponente (A) dargestellt werden. Die Gel-Fraktion kann durch das Verhältnis des Gewichts eines festen Rückstands zu 1 g einer Probe dargestellt werden, wobei der feste Rückstand so erhalten wird, daß 1 g der Probe in ein Drahtnetz (Maschenzahl 100) eingewickelt wird und in siedendem Xylol 10 h lang unter Verwendung eines Soxhlet-Extraktions extrahiert wird. Der dynamische Elastizitätsmodul kann durch einen Speichermodul der Schmelzviskositätszahl unter Verwendung einer parallelen Platten dargestellt werden.

Der Vernetzungsgrad ist in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-% und bevorzugter 40 bis 45 Gew.-% als Gel-Fraktion; als Speichermodul ist er vorzugsweise 10^5 bis 10^7 Pa.

Wenn die thermoplastischen Harzkomponente (A) mit dem Metallhydrat gefüllt wird, kann das Metallhydrat nur in großer Menge ohne Beeinträchtigung der Extrudierbarkeit während des Formens zugesetzt werden, wenn eine spezifische Menge eines Metallhydrats, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist, gleichzeitig mit dem Ingredienz (c) und dem Ingredienz (f) zugesetzt wird. In diesem Fall kann als Resultat eine feuerhemmende Harzzusammensetzung erhalten werden, die Wärmebeständigkeit und mechanische Merkmale mit ausgezeichnetem Feuerhemmvermögen aufweist, die nach ihrer Verwendung erneut extrudiert werden kann und die wiederverwertet werden kann.

Obgleich der detaillierte Mechanismus, nach dem ein Metallhydrat, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist, wirkt, noch nicht geklärt wurde, wird der Mechanismus als folgendermaßen angenommen. Das Silan-Haftmittel, das als Resultat der Behandlung mit dem Silan-Haftmittel an die Metallhydrat-Oberfläche gebunden wurde, wirkt so, daß die Alkoxy-Gruppe an einem Ende an das Metallhydrat gebunden wird und verschiedene reaktive Stellen einschließlich der Vinyl-Gruppe und der Epoxy-Gruppe, die am anderen Ende vorliegen, an die nichtvernetzten Teile des Ingredienz (a) eines thermoplastischen aromatischen Vinyl-Elastomers und des Ingredienz (c) eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers gebunden werden. Auf diese Weise kann eine große Menge eines Metallhydrats ohne Beeinträchtigung der Extrudierbarkeit zugesetzt werden, die Haftung zwischen dem Harz und dem Metallhydrat fest gemacht werden und es kann eine feuerhemmende Harzzusammensetzung erhalten werden, die eine gute mechanische Festigkeit und Abriebfestigkeit hat und die nur schwer verkratzt werden kann.

In die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können verschiedene Zusatzstoffe eingebracht werden, die im allgemeinen in elektrischen Drähten, Elektrokabeln, elektrischen Cords verwendet werden, z. B. ein Antioxidationsmittel, ein Metallinaktivator, ein feuerhemmender (Hilfs-)Zusatzstoff, ein Füllstoff, ein Gleitmittel und ein Säureanhydrid und sein modifiziertes Produkt, und zwar in einem Bereich, in dem der Zweck der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird.

Als Antioxidationsmittel kann beispielsweise ein Antioxidationsmittel der Amin-Reihe, z. B. ein Polymer von 2,2,4,4-Tetramethyl-1,2-dihydrochinon, 4,4'-Dioctyl-diphenylamin und N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin; ein Antioxidationsmittel der Phenol-Reihe, z. B. Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat), Octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; und ein Antioxidationsmittel der Schwefelreihe, z. B. ein Bis(2-methyl-4-(3-n-alkylthiopropionyloxy)-5-t-butylphenyl)sulfid, 2-Mercaptoimidazol und seine Zinkbase sowie Pentaerythrit-tetrakis(3-lauryl-thiopropionat) genannt werden.

Als Metallinaktivator können z. B. N,N'-Bis(3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)hydrazin, 3-(N-Salicyloyl)amino-1,2,4-triazol und 2,2'-Oxamidobis-(ethyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) genannt werden.

Als feuerhemmender (Hilfs-)Zusatzstoff und als Füllstoff können z. B. Kohlenstoff, Ton, Zinkoxid, Zinnoxid, Titanoxid, Magnesiumoxid, Molybdänoxid, Antimontrioxid, eine Silicon-Verbindung, Quarz, Talk, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Weißfluß genannt werden.

Insbesondere eine Silicon-Verbindung, wie z. B. Siliconkautschuk und ein Siliconöl, hat den Effekt, daß sie nicht nur Feuerhemmvermögen liefert oder dieses verbessert, sondern daß sie auch die Haftung zwischen dem Isolator (der Überzugsschicht, die die feuerhemmende Harzzusammensetzung enthält) und dem Leiter im Fall von elektrischen Drähten und Cords steuert wie auch im Fall von Kabeln unter Reduzierung der äußeren Risse Gleitfähigkeit verleiht. Typische Beispiele für eine solche Silicon-Verbindung, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, umfassen im Handel erhältliche Produkte wie "SEF-100" (Marke, hergestellt von GE Co.) und "CF-9150" (Marke, hergestellt von Toray Dow Silicone Co.).

Wenn die Silicon-Verbindung zugesetzt wird, wird sie vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) zugesetzt. Wenn die Menge weniger als 0,5 Gew.-Teil ist, ist sie für das Feuerhemmvermögen und die Gleitfähigkeit praktisch nicht wirksam. Wenn die Menge andererseits über 5 Gew.-Teile ist, ist das äußere Aussehen von elektrischen Drähten, Schläuchen und Kabeln verschlechtert und die Extrudiergeschwindigkeit ist verringert, wobei die Produktivität in einigen Fällen schlecht wird.

Als Gleitmittel können beispielsweise ein Gleitmittel der Kohlenwasserstoff-Reihe, ein Gleitmittel der aliphatischen Säure-Reihe, ein Gleitmittel der aliphatischen Säureamid-Reihe, ein Gleitmittel der Ester-Reihe, ein Gleitmittel der Alkohol-Reihe und ein Gleitmittel der Metallseifen-Reihe genannt werden.

Als Säureanhydrid und sein modifiziertes Produkt können beispielsweise Maleinsäureanhydrid und ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polyethylen genannt werden. Durch Verwendung des Säureanhydrids oder seines modifizierten Produktes wird die Wechselwirkung zwischen den Polyolefinen (den Ingredienzien (c) und (d)) und dem Metallhydrat verbessert. Auf diese Weise können die mechanischen physikalischen Eigenschaften verbessert werden. Wenn es zugesetzt wird, wird das Säureanhydrid vorzugsweise, pro 100 Gew.-Teile des Ingrediens (a), in einer Menge von 3,0 bis 8,0 Gew.-Teile eingesetzt; das modifizierte Produkt eines Säureanhydrids wird in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt.

In die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können der oben genannte Zusatzstoff und ein weiteres Harz in einem Bereich, in dem der Zweck der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird, die oben genannte thermoplastische Harzkomponente (A) aber zumindest ihre Hauptkomponente ist, eingeführt werden. Hier meint "ihre Hauptharzkomponente", daß die oben genannte thermoplastischen Harzkomponente (A) sich im allgemeinen auf 70 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 85 Gew.-% oder mehr und noch bevorzugt auf alle Harzkomponenten in den Harzkomponenten der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung beläuft.

In der thermoplastischen Harzkomponente (A) werden die Ingredienzien (a), (b), (c) und (d) jeweils in einer Menge in dem Bereich, wie er oben spezifiziert ist, eingesetzt; die Gesamtsumme der Menge der Ingredienzien (a) bis (d) ist damit 100 Gew.-% der thermoplastischen Harzkomponente (A).

Eine vorteilhafte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung kann nachfolgend dargestellt werden.

Eine feuerhemmende Harzzusammensetzung, die:

eine thermoplastische Harzzusammensetzung (A), welche (a) 100 Gew.-Teile eines Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder eines hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) 30 bis 70 Gew.-Teile eines Weichmachers für Kautschuk der nichtaromatischen Reihe, (c) 10 bis 60 Gew.-Teile eines Harzes der Polypropylen-Reihe, (d) 50 bis 200 Gew.-Teile eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers, das eine Dichte von 0,91 g/cm³ oder weniger hat und das in Gegenwart eines Einzentrenkatalysators synthetisiert wurde, und (e) 0,1 bis 1,5 Gew.-Teile eines organischen Peroxids, und 100 bis 250 Gew.-Teile eines Metallhydrats (B) pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzzusammensetzung (A), umfaßt.

Nachfolgend wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen feuerhemmenden Harzzusammensetzung beschrieben.

Die Ingredienzien (a) bis (d), das Metallhydrat (B) und das Ingrediens (e) sowie das Ingrediens (f) werden zusammengegeben, erwärmt und geknetet. Die Knettemperatur ist vorzugsweise 160 bis 240°C. Die Knetbedingungen, wie Knettemperatur und Knetzeit können so eingestellt werden, daß sie zum Schmelzen der Ingredienzien (a) bis (d) ausreichen, um so die notwendige partielle Vernetzung durch die Wirkung des organischen Peroxids zu verwirklichen. Für das Knetverfahren können Mittel, die üblicherweise für Kautschuke, Kunststoffe und dgl. verwendet werden, in befriedigender Weise eingesetzt werden; beispielsweise können als Apparat ein Einschnellenextruder, ein Doppelschnellenextruder, eine Walze, ein Banbury-Mischer oder verschiedene Knetter verwendet werden. Nach diesem Verfahren kann eine feuerhemmende Harzzusammensetzung, in der die Ingredienzien gleichmäßig dispergiert sind, erhalten werden.

Wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 50 Gew.-Teilen oder mehr, aber weniger als 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) vorliegt, ist es erforderlich, daß das Metallhydrat, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist, in einer Menge von 50 Gew.-Teilen oder mehr vorliegt; wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 100 Gew.-Teilen oder mehr, aber 300 Gew.-Teilen oder weniger vorliegt, ist es erforderlich, daß mindestens die Hälfte der Gesamtmenge des Metallhydrats (B) ein mit einem Silan-Haftmittel vorbehandeltes Metallhydrat ist.

In diesem Fall ist es wichtig, daß das Metallhydrat, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt ist, eins ist, das vorher mit einem Silan-Haftmittel behandelt wurde. Durch Verwendung eines vorher oberflächenbehandelten Metallhydrats kann Metallhydrat in einer Menge zugesetzt werden, die ausreicht, um Feuerhemmvermögen zu gewährleisten. Daher kann eine feuerhemmende Harzzusammensetzung erhalten werden, die besonders gute mechanische Festigkeit und Abriebfestigkeit hat und die nur schwer verkratzt wird.

Als weiteres Verfahren werden die Ingredienzien (a) bis (d) in einem ersten Schritt erwärmt und geknetet, wobei die thermoplastische Harzkomponente (A) erhalten wird. In einem zweiten Schritt werden die Ingredienzien (e) und (f) und das Metallhydrat (B) zu der thermoplastischen Harzkomponente (A), die im ersten Schritt erhalten wurde, gegeben; dann wird das ganze erwärmt und geknetet. Dabei ist die Temperatur vorzugsweise 160 bis 240°C. Auch in diesem Fall können die Knetbedingungen, z. B. Knettemperatur und Knetzeit, so eingestellt werden, daß die thermoplastische Harzkomponente (A) geschmolzen werden kann und das enthaltene organische Peroxid zur Durchführung einer Vernetzung verwendet werden kann.

Auf diese Weise ist es möglich, daß nachdem die Ingredienzien (a) bis (d) vorausgehend zur Mikrodispersion erwärmt und geknetet worden sind, die Ingredienzien (e) und (f) zugesetzt werden und das ganze erwärmt und geknetet wird. Auch in diesem Fall ist es erforderlich, daß, wenn das Metallhydrat, dessen Oberfläche behandelt ist, zugegeben wird, vor Zusatz des Metallhydrats eine Oberflächenbehandlung durchgeführt wird.

Die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist für Verdrahtungsmaterialien, die bei einer inneren und äußeren Verdrahtung von elektrischen/elektronischen Geräten verwendet werden, und zum Überziehen oder Herstellen von Formteilen einschließlich Lichtleitfaser-Kerndrähten, optische Faserleitungsschnur (Lichtleitfaser-Cords), usw. geeignet.

Wenn die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Überzugsmaterial eines Verdrahtungsmaterials verwendet wird, gibt es keine besondere Beschränkung, außer daß der äußere Umfang eines Leiters mit mindestens einer Überzugsschicht überzogen wird, welche aus der oben beschriebenen feuerhemmenden Harzzusam-

mensetzung der vorliegenden Erfindung besteht und welche vorzugsweise mittels Beschichtung durch Extrudieren gebildet wird. Es ist besonders vorteilhaft, eine feuerhemmende Harzzusammensetzung zu verwenden, in der mindestens 100 Gew.-Teile des gesamten Metallhydrats pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) Magnesiumhydroxid sind, das mit einem Silan-Haftmittel behandelt wurde. Als Leiter kann z. B. ein bekannter Leiter wie ein fester Draht oder ein mehrdrähtiger Leiter aus Weichkupfer verwendet werden. Außerdem kann als Leiter ein Leiter, der mit Zinn plattiert ist oder eine emaillierte Isolierungsschicht hat, zusätzlich zu einem offenen Draht verwendet werden.

Das Verdrahtungsmaterial der vorliegenden Erfindung kann durch Extrusionsbeschichten des Umfangs eines Leiters oder eines isolierten Drahtes mit der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, wobei eine universelle Apparatur zum Extrusionsbeschichten verwendet wird. Dabei ist die Temperatur der Apparatur zum Extrusionsbeschichten vorzugsweise etwa 180°C am Zylinderteil und etwa 200°C am Querspritzkopfteil.

Im Verdrahtungsmaterial der vorliegenden Erfindung ist die Dicke der Isolierungsschicht (eine Isolierungsschicht aus der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung), die um den Leiter ausgebildet ist, nicht besonders beschränkt, liegt aber im allgemeinen in der Größenordnung von 0,15 bis 5 mm.

Obgleich die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung vorzugsweise durch Extrudieren unter Bildung einer Überzugsschicht, so wie sie ist, aufgetragen wird, ist es beim Verdrahtungsmaterial der vorliegenden Erfindung auch möglich, die extrudierte Überzugsschicht zur weiteren Verbesserung der Wärmebeständigkeit weiter zu vernetzen. Wenn diese Vernetzung durchgeführt wird, wird es allerdings schwierig, die Überzugsschicht als Extrusionsmaterial wieder zu verwenden (wieder zu verwerten).

Als Verfahren zur Vernetzung können das üblicherweise durchgeführte Elektronenstrahl-Bestrahlungs-Vernetzungsverfahren und das Verfahren der chemischen Vernetzung angewendet werden.

Im Fall des Elektronenstrahl-Vernetzungsverfahrens wird in üblicher Weise zur Durchführung der Vernetzung mit einem Elektronenstrahl bestrahlt, nachdem die Harzzusammensetzung unter Bildung einer Überzugsschicht extrudiert wurde. Die Dosierung des Elektronenstrahls ist passender Weise 1 bis 30 Mrad; um die Vernetzung effizient durchzuführen, kann die feuerhemmende Harzzusammensetzung, die die Überzugsschicht bilden soll, mit einer polyfunktionellen Verbindung, z. B. einer Verbindung der Methacrylat-Reihe (z. B. Trimethylolpropantriacrylat), einer Verbindung der Allyl-Reihe (z. B. Triallylcyanurat), einer Verbindung der Maleimid-Reihe und einer Verbindung der Divinyl-Reihe als Vernetzungsmittel vermischt werden.

Im Fall des chemischen Vernetzungsverfahrens wird die Harzzusammensetzung mit einem organischen Peroxid als Vernetzungsmittel vermischt; nachdem das Extrudieren unter Bildung einer Überzugsschicht durchgeführt wurde, wird diese durch Erwärmen in üblicher Weise einer Vernetzung unterworfen.

Der Lichtleitfaser-Kerndraht oder der optische Leiter der vorliegenden Erfindung werden durch Extrusionsbeschichten mit der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung unter Verwendung einer universellen Apparatur zum Extrusionsbeschichten unter Bildung einer Überzugsschicht um einen Lichtleitfaser-Elementardraht oder um einen Lichtleitfaser-Kerndraht, der Zugfestigkeitsfasern längsseitig angeordnet oder mit ihm verschlungen angeordnet aufweist, hergestellt. Dabei ist die Temperatur zum Extrusionsbeschichten vorzugsweise etwa 180°C im Zylinderabschnitt und etwa 200°C im Querspritzkopf-Abschnitt.

Der Lichtleitfaser-Kerndraht der vorliegenden Erfindung wird in einigen Anwendungen, so wie er ist, verwendet, ohne daß eine weitere Überzugsschicht angeordnet ist.

Der Lichtleitfaser-Kerndraht oder der Lichtleitfaser-Cord der vorliegenden Erfindung beinhalten die, die einen Überzug um den Lichtleitfaser-Elementardraht oder Kerndraht aus der Überzugsschicht, die aus der feuerhemmenden Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung besteht, haben; ihre Struktur ist nicht besonders beschränkt. Die Dicke der Überzugsschicht, der Typ und die Menge der Zugfestigkeitsfasern, die längsseitig des Lichtleitfaser-Kerndrahts angeordnet sind, oder mit diesem verschlungen sind, usw. ändern sich beispielsweise in Abhängigkeit vom Typ und der Anwendung des Lichtleitfaser-Cords. Sie können in beliebiger Weise festgelegt werden.

Die Fig. 1 bis 3 zeigen Beispiele der Struktur des Lichtleitfaser-Kerndrahts und -Cords gemäß der vorliegenden Erfindung.

Fig. 1 ist eine Querschnittsansicht eines Beispiels des Lichtleitfaser-Kerndrahts der vorliegenden Erfindung, worin der äußere Umfang eines Lichtleitfaser-Elementardrahts direkt mit einer Überzugsschicht, die aus der feuerhemmenden Harzzusammensetzung besteht, versehen ist.

Fig. 2 ist eine Querschnittsansicht eines Beispiels des Lichtleitfaser-Cords der vorliegenden Erfindung, worin eine Überzugsschicht 5 auf dem äußeren Umfang eines Lichtleitfaser-Kerndrahts 3, der eine Vielzahl von Zugfestigkeitsfasern 4 in Längsrichtung angeordnet aufweist, ausgebildet ist.

Fig. 3 ist eine Querschnittsansicht eines Beispiels des Lichtleitfaser-Cords (Lichtleitfaser-Cord mit zwei Kernen) der vorliegenden Erfindung, worin eine Vielzahl von Zugfestigkeitsfasern 4 entlang des äußeren Umfangs der zwei Lichtleitfaser-Kerndrahts 3 und 3 angeordnet sind, und eine Überzugsschicht 6 auf jedem äußeren Umfang ausgebildet ist.

Die Gestalt des Formteils der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt und Beispiele dafür umfassen einen Netzstecker, einen Leitungsverbinde, eine Muffe, eine Box, ein Bandhasenmaterial, einen Schlauch, eine Folie und dgl. Das Formteil der vorliegenden Erfindung wird aus der erfindungsgemäßen feuerhemmenden Harzzusammensetzung durch ein Formungsverfahren, z. B. übliches Spritzgießen geformt.

Erfindungsgemäß wird eine feuerhemmende Harzzusammensetzung und ein Verdrahtungsmaterial bereitgestellt, die ausgezeichnetes Feuerhemmvermögen, ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und ausgezeichnete mechanische Merkmale aufweisen, die weder Schwermetallverbindungen freisetzen noch eine große Menge Rauch oder korrosiver Gase produzieren, wenn sie verworfen werden, z. B. vergraben oder verbrannt werden; auf diese Weise können jüngere Umweltprobleme gelöst werden. Außerdem kann gemäß der vorliegenden Erfindung eine feuerhemmende Harzzusammensetzung bereitgestellt werden, die ein Überzugsmaterial liefert, das wieder geschmolzen werden kann, um es dann wieder zu verwenden (wieder zu verwerten), das beim Biegen nicht weiß wird, und das nicht einfach verkratzt wird, obgleich es den obigen Anforderungen entspricht; ebenfalls bereitgestellt werden kann ein Verdrahtungsmaterial, ein Lichtleitfaser-Kerndraht, ein Lichtleitfaser-Cord und andere Formteile, in denen die feuerhemmende Harzzusammensetzung jeweils

verwendet wird.

Die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Halogen-freien feuerhemmenden Material, das keinen Phosphor enthält; dementsprechend hat die Zusammensetzung nicht nur hervorragende mechanische Merkmale, ausgezeichnetes Feuerhemmvermögen, ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und hervorragende Flexibilität, sondern setzt auch weder gefährliche Schwermetall-Verbindungen frei, noch produziert sie eine große Menge Rauch oder gefährlicher Gase, wenn sie verworfen wird, z. B. vergraben oder verbrannt wird.

Ferner hat das Verdrahtungsmaterial der vorliegenden Erfindung hervorragende mechanische Merkmale, ausgezeichnetes Feuerhemmvermögen und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit wie auch ausgezeichnete Flexibilität und wird insbesondere beim Biegen nicht weiß. Somit ist das Verdrahtungsmaterial der vorliegenden Erfindung ein Halogen-freies feuerhemmendes Verdrahtungsmaterial, das keinen Phosphor enthält und das sowohl hinsichtlich Flexibilität wie auch mechanischer Festigkeit ausgezeichnet ist.

Da die Überzugsschicht des erfindungsgemäßen Verdrahtungsmaterials eine hohe Wärmebeständigkeit gemäß UL 105°C hat und sie aus einem widerschmelzbaren Material als Überzugsmaterial hergestellt werden kann, kann ein Verdrahtungsmaterial bereitgestellt werden, das im Vergleich zu herkömmlichen Verdrahtungsmaterialien, die mit einem gängigen Überzugsmaterial, das ein vernetztes Produkt ist, überzogen sind, eine hohe Wiederverwertbarkeit aufweist.

Somit ist das Verdrahtungsmaterial der vorliegenden Erfindung als Verdrahtungsmaterial für elektrische/elektronische Geräte wie z. B. Stromkabel, bei denen Umweltprobleme berücksichtigt werden, sehr nützlich.

Ferner ist die feuerhemmende Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung vorzugsweise als Überzugsmaterial für derartiges Verdrahtungsmaterial, einen Lichtleitfaser-Kerndraht und einen Lichtleitfaser-Cord, als Material für Formteile und auch als Schlauchmaterial wie auch als Bandmaterial geeignet.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand der folgenden Beispiele detaillierter beschrieben, allerdings wird die Erfindung nicht auf diese beschränkt.

BEISPIELE

Im Folgenden bezeichnen numerische Werte Gew.-Teil (e), wenn nichts anderes angegeben ist.

BEISPIELE 1 BIS 19 UND VERGLEICHBSBEISPIELE 1 BIS 12

Verwendet wurde als Ingredienz (a) ein hydriertes Styrol/Ethylac/Propylen/Styrol-Copolymer (SEPS), als Ingredienz (b) ein Paraffinöl, als Ingredienz (c) ein Ethylen/1-Octen-Copolymer mit einer Dichte von 0,87 g/cm³ (c-1), ein Ethylen/1-Octen-Copolymer mit einer Dichte von 0,915 g/cm³ (c-2), oder ein geradkettiges Polyethylen niedriger Dichte mit einer Dichte von 0,925 g/cm³ (c-3), wie es in den Tabellen 1 bis 6 angegeben ist, als Ingredienz (d), ein Polypropylen (MFR: 8 g/10 min) (d-1) oder (d-2), wie dies in den Tabellen 1 bis 6 angegeben ist, als Ingredienz (e), 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan, als Ingredienz (f) Triethylenglykoldimethacrylat und als Komponente (B) Magnesiumhydroxid, dessen Oberfläche mit einem Vinylsilan behandelt worden war (B-1), Magnesiumhydroxid, dessen Oberfläche mit einer aliphatischen Säure behandelt worden war (B-2) oder unbehandeltes Magnesiumhydroxid (B-3) und ein Silan-Haftmittel; diese Komponenten wurden in den Zusatzmengen, wie sie in den Tabellen 1 bis 6 angegeben sind, vermischt, um die entsprechenden Zusammensetzungen herzustellen.

In den Beispielen 3 und 7 wurden die Ingredienzien (a) bis (d) bei Raumtemperatur trocken vermischt und wurden dann in einem Banbury-Mischer bei 200°C unter Herstellung einer thermoplastischen Harzkomponente (A) erwärmt und geknetet. Dann wurden die Ingredienzien (e) und (f) und das Metallhydrat (B) eingefüllt; sie wurden in dem Banbury-Mischer geknetet und unter Erhalt der jeweiligen feuerhemmenden Harzzusammensetzung entnommen. Die Entnahmetemperatur war 200°C.

In den Beispielen 11 und 13 wurde das Metallhydrat (B) in einen Mischer gegeben, dann wurde das Silan-Haftmittel unter Rühren tropfenweise zugesetzt, so daß das Metallhydrat vorher mit dem Silan-Haftmittel behandelt wurde. Das so erhaltene Metallhydrat, dessen Oberfläche mit dem Silan-Haftmittel behandelt worden war, und alle anderen Komponenten wurden bei Raumtemperatur trocken vermischt, wurden in einem Banbury-Mischer bei 200°C erwärmt und geknetet und dann entnommen, wobei feuerhemmende Harzzusammensetzungen erhalten wurden. Die Entnahmetemperatur war 200°C.

In den anderen Beispielen und Vergleichsbeispielen (ausgenommen Vergleichsbeispiele 8 und 9) wurden alle Komponenten bei Raumtemperatur trocken vermischt, wurden in einem Banbury-Mischer bei 200°C erwärmt und geknetet und wurden dann entnommen, wobei feuerhemmende Harzzusammensetzungen erhalten wurden. Die Entnahmetemperatur war 200°C.

In Vergleichsbeispiel 8 wurden, nachdem alle Komponenten außer dem organischen Peroxid und dem Silan-Haftmittel in einem Banbury-Mischer erwärmt und geknetet worden waren, das organische Peroxid und das Silan-Haftmittel eingefüllt, worauf sich ein Kneten anschloß.

In Vergleichsbeispiel 9 wurde das Metallhydrat (B) zugemischt, nachdem alle Komponenten außer dem Metallhydrat in einem Banbury-Mischer geknetet worden waren; es folgte ein Kneten und dann die Entnahme, wobei eine feuerhemmende Harzzusammensetzung erhalten wurde.

Aus den so erhaltenen Harzzusammensetzungen wurden durch Pressen 1 mm-Folien, die den Beispielen und den Vergleichsbeispielen entsprechen, erhalten.

Danach wurde jede der Harzzusammensetzungen für eine Isolierungsbeschichtung, die vorher geschmolzen worden war, unter Verwendung einer Apparatur zum Extrusionsbeschichten zur Herstellung von elektrischen Drähten extrahiert, um einen Leiter (ein mehrdrähtiger Weichkupferleiter mit Verzinnung, der einen Durchmesser von 1,1 mm hat und aus 30 Drähten mit einem Durchmesser von jeweils 0,18 mm besteht) zu überziehen, wobei isolierte Drähte mit einem äußeren Durchmesser von 2,74 mm erhalten wurden, die jeweils den Beispielen 1 bis 17 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 12 entsprachen.

Außerdem wurde die so erhaltene Zusammensetzung unter Verwendung einer universellen Apparatur zur Extrusionsbeschichtung extrudiert, wobei ein Überzug in einer Dicke von 0,35 mm um den äußeren Umfang eines Lichtleitfaser-Polyamin-(Nylon)-Kerndrahtes (3), der einen äußeren Durchmesser (\varnothing) von 0,90 mm hatte und an dem entlang Zugfestigkeitsfasern (Aramid-Fasern) (4) angeordnet waren, zu bilden und so einen Lichtleitfaser-Cord mit der in Fig. 2 dargestellten Struktur herzustellen; alternativ wurde die so erhaltene Zusammensetzung einen Lichtleitfaser-Elementardraht (1) mit einem Durchmesser von 0,25 mm direkt überziehen gelassen, um einen Lichtleitfaser-Kerndraht herzustellen, der einen äußeren Durchmesser von 0,9 mm hatte und der die in Fig. 1 dargestellte Struktur aufwies (Beispiele 1, 2 und 9).

Außerdem wurde unter Verwendung der so erhaltenen Zusammensetzungen in den Beispielen 18 und 19 ein Spritzgießen mit einer Spritzgießmaschine an Netzsteckerenden, die mit zwei elektrischen Drähten verbunden waren, durchgeführt, wobei die elektrischen Drähte gemäß Beispiel 2 hergestellt worden waren; auf diese Weise wurden jeweils Netzstecker hergestellt. Diese Netzstecker waren bei einer Spritzgießtemperatur von 230°C geformt worden.

Bei den erhaltenen Folien wurden die Zugeigenschaften (Ausdehnung) (Dehnung) (%) und Zugfestigkeit (MPa) und die Verformung in der Wärme beurteilt. Die Resultate sind ebenfalls in den Tabellen 1 bis 6 angegeben. Die Eigenschaften wurden auf der Basis von JIS K 6723 beurteilt; der Test auf Verformung in der Wärme wurde bei 121°C durchgeführt.

Was die Eigenschaften der Folien angeht, so wurde festgelegt, daß sie die Tests bestehen, wenn die Dehnung 100% oder mehr war, wenn die Zugfestigkeit 10 MPa oder mehr war und wenn die Rate der Verformung in der Wärme 30% oder weniger war.

Bezüglich der Überzugsschichten der so erhaltenen isolierten Drähte wurde die Zugeigenschaften, die Abriebfestigkeit, der horizontale Flammtest, der Flammtest mit 60° Neigung, die Untersuchung der Rate der Verformung in der Wärme, der Test auf Weißwerden (ob beim Biegen das Phänomen des Weißwerdens auftritt), der Extrudierbarkeitstest und der Flexibilitätstest durchgeführt, um die genannten Eigenschaften zu bewerten. Die Resultate sind ebenfalls in den Tabellen 1 bis 6 angegeben.

Bei den Zugeigenschaften wurden die Zugfestigkeit (MPa) und die Reißdehnung (Dehnung) (%) der Isolatoren (Überzugsschichten) der isolierten Drähte unter Bedingungen eines Längenmarkierungsabstandes von 25 mm und einer Zuggeschwindigkeit von 500 mm/min gemessen. Es wird verlangt, daß die Dehnung 100% oder mehr ist und die mechanische Festigkeit 10 MPa oder mehr ist.

Die Abriebfestigkeit wurde unter Verwendung der Testapparatur, deren Vorderansicht in Fig. 4 dargestellt ist, beurteilt. Der isolierte Draht (7), der auf eine Länge von 75 cm geschnitten war, bei dem der Leiter (7b) durch Entfernung der Isolierungslüberzugsschicht (7a) an den beiden gegenüberliegenden Enden freilag, wurde auf einem horizontalen Tisch (8) mit einer Klemme (9) befestigt; dann wurde die Rakel (11) 50- bis 60-mal pro Minute abwechselnd vor und zurück (in der Richtung, die durch den Pfeil in der Figur dargestellt ist) über eine Länge von 10 mm oder mehr entlang der Längsrichtung des isolierten Drahtes, wobei eine Last (10) von 700 gf aufgebracht wurde, bewegt, bis die isolierende Überzugsschicht durch den Abrieb entfernt war, wobei die Rakel mit dem Leiter des elektrischen Drahtes in Kontakt kommen gelassen wurde; dabei wurde die notwendige Zahl der Hin- und Herbewegungen der Rakel gezählt. In Fig. 5 ist eine Vorderansicht der Rakel dargestellt, wobei die Rakel (11) einen Blattabschnitt mit einer Breite von 3 mm, der durch zwei Flächen (11a, 11b), die einen Winkel von 90° bilden, definiert ist, aufweist; der Krümmungsradius (R) der Spitze des Rakelabschnitts ist 0,125 mm. Der elektrische Draht, bei dem die Anzahl der Hin- und Herbewegungen der Rakel, bei der sie mit dem Leiter des elektrischen Drahtes in Kontakt kam, 1000 oder mehr war, wurde mit "O" gekennzeichnet; der, bei dem die Zahl 500 oder mehr, aber weniger als 1000 war, wurde mit "A" gekennzeichnet; und der, bei dem die Zahl weniger als 500 war, wurde mit "X" bezeichnet, was einen nicht-akzeptablen Draht bedeutet. Die Bewertungen "O" und "A" liegen in dem in der Praxis akzeptablen Level und zeigen, daß sie qualifiziert sind (den Test bestehen).

Im horizontalen Flammtest wurden die isolierten Drähte dem horizontalen Flammtest unterzogen, der in JIS C 3005 festgelegt ist; wenn der Brand innerhalb von 30 s von selbst ausging, wurde der Test als bestanden gewertet; die Anzahl der Proben, die von 10 Proben den Test bestanden, wurde gezählt und in den Tabellen angegeben.

Im 60°-Flammtest wurden die isolierten Drähte einem Flammtest mit 60° Neigung unterzogen, der in JIS C 3005 festgelegt ist; wenn der Brand innerhalb von 30 s von selbst ausging, wurde der Test als bestanden gewertet; die Anzahl der Proben, die von 10 Testproben den Test bestanden, wurde gezählt und in den Tabellen angegeben.

Für das Feuerhemmvermögen ist es nicht notwendig, daß die beiden Arten der Flammtests bestanden werden. Wenn alle zu testenden Proben den horizontalen Flammtest bestehen, werden sie als feuerhemmend beurteilt.

Die Rate der Verformung in der Wärme wurde unter Durchführung des Verformungstests gemäß UL1581 durchgeführt, wobei die Temperatur 121°C war und die Last 500 gf war, wobei die Rate (%) der Verformung nach dem Erwärmen zu der vor dem Erwärmen erhalten wurde. Ein Produkt mit einer Rate der Verformung in der Wärme von 50% oder mehr kann in der Praxis nicht verwendet werden.

Ob das Phänomen des Weißwerdens beobachtet werden würde oder nicht, wurde durch die Beobachtung beurteilt, ob eine Weißwerden auftrat, wenn der isolierte Draht um einen Dorn mit demselben Durchmesser wie der des isolierten Drahtes gewickelt wurde. Wenn nach sechsmaligem Wickeln kein Weißwerden auftrat, wurde er mit "O" gekennzeichnet; wenn kein Weißwerden bei bis zu 5-mal beobachtet wurde, wurde er mit "A" gekennzeichnet und wenn ein Weißwerden nach 6-mal oder mehr auftrat, wurde dies mit "X" gekennzeichnet. Ein isolierter Draht, der mit "X" beurteilt wird, ist in der Praxis ungünstig.

Beim Extrudierbarkeitstest wurde das Extrudieren mit einer Extrudiermaschine mit einem Durchmesser von 30 mm durchgeführt; wenn das Extrudieren mit einer Motorbelastung im normalen Bereich durchgeführt werden konnte und das äußere Aussehen gut war, wurde die Zusammensetzung mit "O" beurteilt; wenn das Extrudieren mit einer etwas großen Extrudierlast durchgeführt wurde oder das äußere Aussehen etwas schlecht war, wurde sie mit "A" beurteilt und wenn die Extrudierlast deutlich groß war und das Extrudieren schwierig oder unmöglich war, wurde sie mit "X" beurteilt. Die Beurteilungen "O" und "A" liegen auf einem in der Praxis akzeptablen Level, ohne daß Probleme auftreten und geben an, daß der Test bestanden ist.

Die Flexibilität wurde nach dem in Fig. 6 schematisch dargestellten Testverfahren beurteilt. Jeder der isolierten Drähte

DE 199 41 181 A 1

wurde zur Verwendung als Probe (12) auf eine Länge von 20 cm geschnitten; ein Ende wurde an einer senkrechten Wand (13) befestigt, und der Abstand L (cm) zwischen dem Niveau des fixierten Endes und dem Niveau des anderen Endes, das durch das Gewicht verringert war, wurde gemessen. Der Draht, bei dem die Differenz (L) weniger als 1 cm war, wurde mit "X" bezeichnet; der, bei dem die Differenz (L) 1 cm oder mehr, oder weniger als 3 cm war, wurde mit "A" gekennzeichnet, und der, bei dem die Differenz (L) 3 cm oder mehr war, wurde mit "O" gekennzeichnet. Ein mit "X" gekennzeichnete Draht hat eine schlechte Flexibilität und kann in der Praxis nicht als isolierter Draht eingesetzt werden.

Die verwendeten Verbindungen, wie sie in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt sind, waren folgende:

Die thermoplastische Harzkomponente (A)

Ingredienz (a): hydriertes Blockcopolymer

Hersteller: Kuraray Co., Ltd.

Marke: Septon 4077

Typ: ein Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol-Copolymer

Anteil der Styrol-Komponente: 30 Gew.-%

Anteil der Isopren-Komponente: 70 Gew.-%

Gewichtsmittel des Molekulargewicht: 320 000

Molekulargewichtsverteilung: 1,23

Hydrierungsanteil: 90% oder mehr

Ingredienz (b): Weichmacher für Kautschuk der nichtaromatischen Reihe

Hersteller: Idemitsu Kosan Co., Ltd.

Marke: Diana Process Oil PW-90

Typ: Öl der Paraffin-Reihe

Gewichtsmittel des Molekulargewicht: 540

Anteil der aromatischen Komponente: 0,1% oder weniger

Ingredienz (c): ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer der Einzentrumkatalysator-Reihe

(c-1)

Hersteller: Dow Chemical Japan Ltd.

Marke: ENGAGE EG8100

Typ: ein Ethylen/1-Octen-Copolymer

Dichte: 0,870 g/cm³

(c-2)

Hersteller: Dow Chemical Ltd.

Marke: AFFINITY FM1570

Typ: ein Ethylen/1-Octen-Copolymer

Dichte: 0,915 g/cm³

(c-3)

Hersteller: Mitsui Chemicals, Inc.

Marke: Evolue SP2510

Typ: ein geradkettiges Polyethylen niedriger Dichte

Dichte: 0,925 g/cm³

Ingredienz (d): ein Harz der Polypropylen-Reihe

(d-1)

Hersteller: Grand Polymer Co.

Marke: CJ-700

Typ: ein Homopolypropylen

Dichte: 0,9 g/cm³

(d-2)

Hersteller: Grand Polymer Co.

Marke: F229D

Typ: ein statisches Polypropylen

Dichte: 0,9 g/cm³

DE 199 41 181 A 1

Ingredienz (c): ein organisches Peroxid

Hersteller: Nippon Oil and Fats Co., Ltd.
Marke: Perbexa 25B
5 Typ: 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan

Ingredienz (f): ein Vernetzungsmittel

10 Hersteller: Shin-Nakamura Kagaku Co.
Marke: NK Ester 3G
Typ: Triethylenglykoldimethacrylat

(B) Metallhydrat

15 (B-1)

Hersteller: Kyowa Chemical Co., Ltd.
Marke: Kisma 5LH
20 Typ: Magnesiumhydroxid, dessen Oberfläche mit einem Silan-Haftmittel, das eine Vinyl-Gruppe am Ende hat, behandelt wurde.

(B-2)

25 Hersteller: Kyowa Chemical Co., Ltd.
Marke: Kisma 5B
Typ: Magnesiumhydroxid, das mit einer aliphatischen Säure behandelt wurde.

(B-3)

30 Hersteller: Kyowa Chemical Co., Ltd.
Marke: Kisma 5
Typ: unbehandeltes Magnesiumhydroxid

(Silan-Haftmittel)

35 Marke: TSL8370
Hersteller: Toshiba Silicone Co., Ltd.
Typ: ein Silan-Haftmittel, das eine Vinyl-Gruppe am Ende hat.
Marke: TSL8350
40 Hersteller: Toshiba Silicone Co., Ltd.
Typ: ein Silan-Haftmittel, das eine Epoxy-Gruppe am Ende hat.

Weitere Komponenten

45 Ein mit Maleinsäure modifiziertes Polyethylen (LLDPE)

Hersteller: Mitsui Chemicals, Inc.
Marke: ADMER XB070
50 Typ: ein mit Maleinsäure modifiziertes Polyethylen.

Antioxidationsmittel der Phenol-Reihe

Hersteller: Ciba-Geigy Co.
Marke: Irganox 1010
55 Typ: Pentaerythrit-tetrakis(3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat).

Gleitmittel

60 Hersteller: H&Bchst Co.
Marke: Wax OP
Typ: Wachs aus verseiftem Montansäureester

65

TABELLE 1

	Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
a	SEPS	100	100	100	100	100	100	100
b	Paraffinöl	40	76	15	90	40	70	40
c-1	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,870)	133	81	80	60	100	370	133
c-2	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,915)							
c-3	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,925)							
d-1	Blockpolypropylen	33					30	33
d-2	Statistisches Polypropylen			10	10	180		
e	Organisches Peroxid	0,66	0,54	0,4	0,52	0,9	1,23	0,66
f	Vernetzungsmittel	2	1,6	1,2	1,56	2,7	3,7	2
	Mit Maleinsäure modifiziertes LLDPE	27	21	16	21	33	46	27
B-1	Kisma 5LH	500	405	331	421	680	924	233
B-2	Kisma 5B							
B-3	Kisma 5							
	TSL8370							
	Antioxidationsmittel	3	2,5	2,2	2,8	4,5	6,1	3
	Ölelmittel	6	5	4,4	5,6	9,0	12,2	6

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Eigenschaften der Folie	Beispiel						
	1	2	3	4	5	6	7
Dehnung (%)	200	280	150	360	200	170	230
Zugfestigkeit (MPa)	19	13	20	12	14	20	14
Verformung in der Wärme, 121°C	13	15	11	16	9	15	15
Dehnung (%)	220	290	140	380	240	200	280
Zugfestigkeit (MPa)	20	14	21	13	15	22	13
Horizontaler Flammtest	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
Flammtest bei 60° Neigung	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	0/10
Abriebfestigkeit	0	0	0	0	0	0	0
Welßwerden	0	0	0	0	A	0	0
Verformung in der Wärme (%)	21	23	18	25	14	21	23
Extrudierbarkeit	0	0	A	0	0	0	0
Flexibilität	0	0	0	0	A	0	0

TABELLE 2

	Beispiel	8	9	40	11	12	13	14
a	SEPS	100	100	100	100	100	100	100
b	Paraffinöl	40	76	40	40	40	40	40
c-1	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer {0,870}	133	81	133	133	133	133	
c-2	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer {0,915}							133
c-3	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer {0,925}							
d-1	Blockpolypropylen							
d-2	Statistisches Polypropylen	33		33	33	33	33	33
e	Organisches Peroxid	0,66	0,54	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66
f	Vernetzungsmittel	2	1,6	2	2	2	2	2
	Mit Maleinsäure modifiziertes LDPE	27	21	27	27	27	27	27
B-1	Kisma 5LH	930	778	300		200		500
B-2	Kisma 5B			200		133		
B-3	Kisma 5				500		500	
	TSL8370				5		4	
	TSL8350						1	
	Antioxidationsmittel	3	2,5	3	3	3	3	3
	Gleitmittel	6	5	6	6	6	6	6

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Eigenschaften der Folie	Beispiel													
	Dehnung (%)	8	9	10	11	12	13	14						
Charakteristika des elektrischen Drahtes	Zugfestigkeit (MPa)	170	200	390	230	290	150	200						
	Verformung in der Wärme, 121°C	12	11	12	15	11	22	21						
	Dehnung (%)	11	13	13	13	16	13	13						
	Zugfestigkeit (MPa)	160	210	390	250	300	160	220						
Charakteristika des elektrischen Drahtes	Zugfestigkeit (MPa)	12	12	12	15	11	24	21						
	Horizontaler Flammtest	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10						
	Flammtest bei 60° Neigung	10/10	10/10	10/10	10/10	0/10	10/10	10/10						
	Abriebfestigkeit	A	A	O	O	O	O	O						
	Weißwerden	A	A	O	O	O	O	O						
	Verformung in der Wärme (%)	19	20	21	21	25	21	21						
	Extrudierbarkeit	A	A	O	O	O	O	O						
Flexibilität		O	O	O	O	O	O	O						

TABELLE 3

Beispiel		15	16	17
a	SEPS	100	100	100
b	Paraffinöl	40	70	20
c-1	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,870)		35	167
c-2	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,915)			
c-3	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,925)	133		
d-1	Blockpolypropylen			
d-2	Statistisches Polypropylen	33	43	33
e	Organisches Peroxid	0,66	2,8	0,2
f	Vernetzungsmittel	2	3	0,4
	Mit Maleinsäure modifiziertes LLBPE	27	27	17
B-1	Kisma 5LH	500	290	500
B-2	Kisma 5H			
B-3	Kisma 5			
	TSL8370			
	TSL8350			
	Antioxidationsmittel	3		
	Gleitmittel	6		

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Eigenschaften der Folie	Beispiel				
	Dehnung (%)	15	16	17	
Charakteristika des elektrischen Drahtes	Zugfestigkeit (MPa)	230	190	300	
	Verformung in der Wärme, 121 °C	22	15	10	
	Dehnung (%)	13	28	15	
	Zugfestigkeit (MPa)	200	210	330	
	Zugfestigkeit (MPa)	22	15	11	
	Horizontaler Flammtest	10/10	10/10	10/10	
	Flammtast bei 60° Neigung	10/10	5/10	10/10	
	Abriebfestigkeit	0	0	Δ	
	Weißwerden	0	0	0	
	Verformung in der Wärme (%)	21	42	25	
Drahtes	Extrudierbarkeit	0	Δ	0	
	Flexibilität	0	0	0	

TABELLE 4

Beispiel		18	19
a	SEPS	100	100
b	Paraffinöl	40	76
c-1	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,870)	133	81
c-2	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,915)		
c-3	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,925)		
d-1	Blockpolypropylen	33	
d-2	Statistisches Polypropylen		
e	Organisches Peroxid	0,66	0,54
f	Vernetzungsmittel	2	1,6
	Mit Maleinsäure modifiziertes LDPE	27	21
B-1	Kisma 5LH	333	270
B-2	Kisma 5B		
B-3	Kisma 5		
	TSL8370		
	Antioxidationsmittel	3	2,5
	Gleitmittel	6	5

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Beispiel		18	19
Eigenschaften der Folie	Dehnung (%)	240	320
	Zugfestigkeit (MPa)	16	15
	Verformung in der Wärme, 121°C	16	19
Charakteristika des geformten Stackers	äußeres Aussehen	0	0
	Feuerhemmvermögen	besteht	besteht

TABELLE 5

Vergleichsbeispiel		1	2	3	4	5	6	7
a	SEPS	100	100	100	100	100	100	
b	Paraffinöl	40	3	130	40	70	40	
c-1	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,870)	133	80	60	100	550	133	
c-2	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,915)							
c-3	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,925)							
d-1	Blockpolypropylen					30		90
d-2	Statistisches Polypropylen	33	10	10	230		33	
e	Organisches Peroxid	0,66	0,4	0,64	1	1,5	0,66	
f	Vernetzungsmittel	2	1,2	1,93	3	4,8	2	
	Mit Maleinsäure modifiziertes LLDPE	27	16	21	33	46	27	10
B-1	Kisima 5LH		313	481	754	1200	150	150
B-2	Kisima 5B	500						
B-3	Kisima 5							
	TSL8370							
	TSL8350							
	Antioxidationsmittel	3	2,1	3	5	8	3	1
	Gleitmittel	6	4,2	6	10	16	6	2

TABELLE 5 (Fortsetzung)

Vergleichsbeispiel		1	2	3	4	5	6	7
Eigenschaften der Folie	Dehnung (%)	520	100	390	230	150	300	180
	Zugfestigkeit (MPa)	6	18	9	15	23	8	11
	Verformung in der Wärme, 121°C	20	11	17	9	15	17	5
	Dehnung (%)	530	140	380	240	Extrudieren war unmöglich	320	230
Charakteristika des elektrischen Drahtes	Zugfestigkeit (MPa)	6	21	9	15		14	12
	Horizontaler Flammtest	10/10	10/10	10/10	10/10		0/10	10/10
	Flammtest bei 60° Neigung	10/10	10/10	10/10	10/10		0/10	10/10
	Abriebfestigkeit	A	O	A	A		O	A
	Weißwerden	X	O	O	X		O	X
	Verformung in der Wärme (%)	35	18	26	14		25	12
	Extrudierbarkeit	O	X	O Nach Extrudieren trat Ausschwitzen auf	O		O	A
Flexibilität		O	X	O	X		O	X

TABELLE 6

Vergleichsbeispiel		8	9	10	11	12
a	SRPS	100	100	100	100	100
b	Paraffinöl	40	40	40	40	
c-1	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,870)	133	133	133	133	80
c-2	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,915)					
c-3	Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (0,925)					
d-1	Blockpolypropylen					
d-2	Statistisches Polypropylen	33	33	33	33	10
e	Organisches Peroxid	0,66	0,66	3,5	0,05	0,4
f	Vernetzungsmittel	2	2	4	0,2	1,2
	Mit Maleinsäure modifiziertes LDPE	27	27	27	27	16
B-1	Kigma 5LH		500	500	500	313
B-2	Kigma 5B					
B-3	Kigma 5	500				
	TSL8370	5				
	TSL9350					
	Antioxidationsmittel	3	3	3	3	2,1
	Gleitmittel	6	6	6	6	4,2

TABELLE 6 (Fortsetzung)

Eigenschaften der Folie	Vergleichsbeispiel		8	9	10	11	12
	Dehnung (%)	Zugfestigkeit (MPa)					
Charakteristika des elektrischen Drahtes	Verformung in der Wärme, 121°C						
	Dehnung (%)						
	Zugfestigkeit (MPa)						
	Horizontaler Flammtest						
Charakteristika des elektrischen Drahtes	Flammtest bei 60° Neigung						
	Abriebfestigkeit						
	Weißwerden						
	Verformung in der Wärme (%)						
Drahtes	Extrudierbarkeit						
	Flexibilität						

Wie aus den Resultaten, die aus den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt sind, klar wird, hatten die feuerhemmenden Harzzusammensetzungen, die in den Beispielen 1 bis 17 erhalten wurden, und die Folien, elektrischen Drähte, Lichtleitfasern

Kerndrähte und Lichtleitfaser-Cords, die unter Verwendung derselben erhalten wurden, die verlangte Dehnung und die verlangte Zugfestigkeit; sie waren im Flammtest, im Abriebfestigkeitstest, dem Test auf Weißwerden und der Rahung der Verformung in der Wärme gut und sie hatten eine hervorragende Extrudierbarkeit und Flexibilität. In den Beispielen 18 und 19 wurden geformte Netzstecker erhalten, in denen die Schrumpfung des Materials nach dem Formen gering war und das äußere Aussehen gut war. Außerdem wurde bestätigt, daß, wenn der Netzsteckerabschnitt der Flamme eines Brenners, welcher in dem in JIS C 3005 festgelegten Test auf das Feuerhemmvermögen verwendet wurde, für 15 s ausgesetzt wurde und die Flamme dann weggezogen wurde, das Brennen unverzüglich aufhörte.

Im Gegensatz dazu war in den Vergleichsbeispielen 1 bis 12 ein einheitliches Kneten und Extrudieren unmöglich oder es gab ein Problem bezüglich der Zugfestigkeit, des Weißwerdens, der Extrudierbarkeit und Flexibilität und es konnte kein elektrischer Draht erhalten werden, der in allen Eigenschaften gut war. Dabei war die Verbindung von Vergleichsbeispiel 8, bei der keine Vorbehandlung mit einem Silan-Haftmittel durchgeführt wurde und bei der nach Zusatz von Magnesiumhydroxid ein Silan-Haftmittel und ein organisches Peroxid zugesetzt worden waren, schwer wieder zu schmelzen; es gab viele körnige Strukturen an der Oberfläche der Folie und ein Extrudieren war unmöglich. Bei dem elektrischen Draht von Vergleichsbeispiel 3 konnte ein Extrudieren durchgeführt werden, aber es trat ein Ausschwitzen auf.

Ferner konnte in Vergleichsbeispiel 9, in dem nach Beendigung der partiellen Vernetzungsreaktion ein mit Vinylsilan behandeltes Magnesiumhydroxid zugesetzt wurde, der Effekt einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von elektrischen Drähten nicht in zufriedenstellender Weise erreicht werden. Es ist verständlich, daß der Effekt nicht beobachtet wird, wenn das Metallhydrat nicht vor oder gleichzeitig mit der partiellen Vernetzungsreaktion zugesetzt wird.

Obgleich unsere Erfindung anhand der vorliegenden Erfindung Ausführungsformen beschrieben wurde, soll die Erfindung nicht auf irgendwelche Einzelheiten der Beschreibung beschränkt werden, wenn nichts anderes angegeben ist, sondern soll im Geist und Umfang, wie dies in den Ansprüchen festgelegt ist, eher in großem Umfang aufgebaut sein.

Patentansprüche

1. Feuerhemmende Harzzusammensetzung, die:

eine thermoplastische Harzkomponente (A), welche (a) 100 Gew.-Teile eines Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder eines hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) 10 bis 100 Gew.-Teile eines Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe; (c) 30 bis 400 Gew.-Teile eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers und (d) 0 bis 200 Gew.-Teile eines Polypropylenharzes, und

(e) 0,01 bis 0,6 Gew.-Teile eines organischen Peroxids (f) 0,03 bis 1,8 Gew.-Teile eines Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe, und 50 bis 300 Gew.-Teile eines Metallhydrats (B), bezogen auf 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A), umfaßt;

wobei das Metallhydrat (B) so ist, daß (i) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 50 Gew.-Teilen oder mehr, aber weniger als 100 Gew.-Teilen vorliegt, 50 Gew.-Teile oder mehr des Metallhydrats (B) pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) aus einem Metallhydrat hergestellt wurden, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist; oder (ii) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 100 Gew.-Teilen oder mehr, aber 300 Gew.-Teilen oder weniger vorliegt, mindestens die Hälfte der Menge des Metallhydrats (B) aus einem Metallhydrat hergestellt wurde, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist, und wobei die feuerhemmende Harzzusammensetzung ein Gemisch der obigen Formulierung ist, das bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, erwärmt und geknetet wurde.

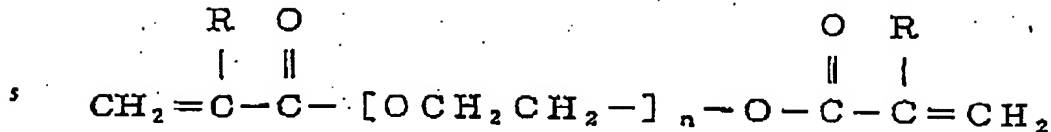
2. Feuerhemmende Harzzusammensetzung, die:

eine thermoplastische Harzkomponente (A), welche (a) 100 Gew.-Teile eines Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder eines hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) 10 bis 100 Gew.-Teile eines Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe; (c) 50 bis 250 Gew.-Teile eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers und (d) 0 bis 100 Gew.-Teile eines Polypropylenharzes, und

(e) 0,01 bis 0,6 Gew.-Teile eines organischen Peroxids, (f) 0,03 bis 1,8 Gew.-Teile eines Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe, und 50 bis 300 Gew.-Teile eines Metallhydrats (B), bezogen auf 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A), umfaßt;

wobei das Metallhydrat (B) so ist, daß (i) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 50 Gew.-Teilen oder mehr, aber weniger als 100 Gew.-Teilen vorliegt, 50 Gew.-Teile oder mehr des Metallhydrats (B) pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzkomponente (A) aus einem Metallhydrat hergestellt wurden, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist; oder (ii) wenn das Metallhydrat (B) in einer Menge von 100 Gew.-Teilen oder mehr, aber 300 Gew.-Teilen oder weniger vorliegt, mindestens die Hälfte des Metallhydrats (B) aus einem Metallhydrat hergestellt wurde, das mit einem Silan-Haftmittel vorbehandelt ist, und wobei die feuerhemmende Harzzusammensetzung ein Gemisch der obigen Formulierung ist, das bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, erwärmt und geknetet wurde.

3. Feuerhemmende Harzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin das Vernetzungsmittel (f) ein Vernetzungsmittel der (Meth)acrylat-Reihe ist, das durch die Formel:



worin R H oder CH₃ darstellt, und n eine ganze Zahl von 1 bis 9 ist, dargestellt wird.

4. Feuerhemmende Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Metallhydrat (B) Magnesiumhydroxid ist.
5. Feuerhemmende Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das Silan-Haftmittel eine Silan-Verbindung ist, die eine Vinyl-Gruppe und/oder eine Epoxy-Gruppe an ihrem Ende hat.
6. Formteil, das eine Überzugsschicht aus der feuerhemmenden Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 5 auf der Außenseite eines Leiters oder eines optischen Faserleitungselements oder/und eines optischen Faserleitungskerns hat.
7. Formteil, das durch Formpressen der feuerhemmenden Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5 erhalten wird.
8. Verfahren zur Herstellung einer feuerhemmenden Harzzusammensetzung, d. h. der feuerhemmenden Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend
 - (a) des Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder des hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird; (b) des Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe; (c) des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers; (d) des Polypropylenharzes; (e) des organischen Peroxids; (f) des Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe und des Metallhydrats (B) bei der Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, um so eine Vernetzung durchzuführen.
9. Verfahren zur Herstellung einer feuerhemmenden Harzzusammensetzung, d. h. der feuerhemmenden Harzzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend:
 - einen ersten Schritt des Erwärmens und Knetens (a) des Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder des hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) des Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe, (c) des Ethylen/ α -Olefin-Copolymers und (d) des Polypropylenharzes unter Erhalt der thermoplastischen Harzkomponente (A) und
 - einen zweiten Schritt eines Erwärmens und Knetens der resultierenden Harzkomponente (A), (e) des organischen Peroxids, (f) des Vernetzungsmittels der (Meth)acrylat-Reihe und/oder Allyl-Reihe und des Metallhydrats (B) bei einer Temperatur, die der Schmelztemperatur der thermoplastischen Harzkomponente (A) entspricht oder höher ist, um so eine Vernetzung durchzuführen.
10. Feuerhemmende Harzzusammensetzung, die:
 - eine thermoplastische Harzzusammensetzung (A), welche (a) 100 Gew.-Teile eines Blockcopolymers, das mindestens zwei Polymerblöcke A, die hauptsächlich aus einer aromatischen Vinyl-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurden, und mindestens einen Polymerblock B enthält, der hauptsächlich aus einer konjugierten Dien-Verbindung als konstitutioneller Komponente hergestellt wurde, und/oder eines hydrierten Blockcopolymers, das durch Hydrieren des Blockcopolymers erhalten wird, (b) 30 bis 70 Gew.-Teile eines Weichmachers für Kautschuk der nicht-aromatischen Reihe, (c) 10 bis 60 Gew.-Teile eines Harzes der Polypropylen-Reihe, (d) 50 bis 200 Gew.-Teile eines Ethylen/ α -Olefin-Copolymers, das eine Dichte von 0,91 g/cm³ oder weniger hat und das in Gegenwart eines Einzentrunkatalysators synthetisiert wurde, und (e) 0,1 bis 1,5 Gew.-Teile eines organischen Peroxids, und
 - 100 bis 250 Gew.-Teile eines Metallhydrats (B) pro 100 Gew.-Teile der thermoplastischen Harzzusammensetzung (A), umfaßt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Fig. 1

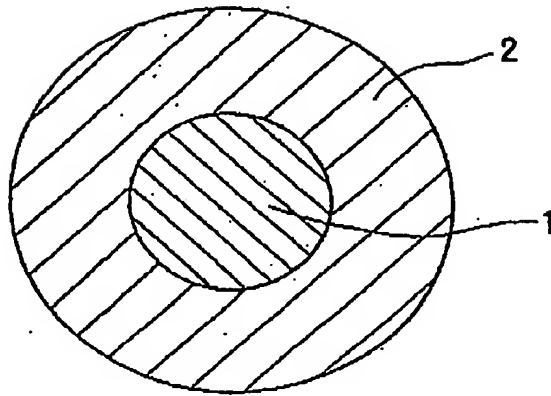


Fig. 2

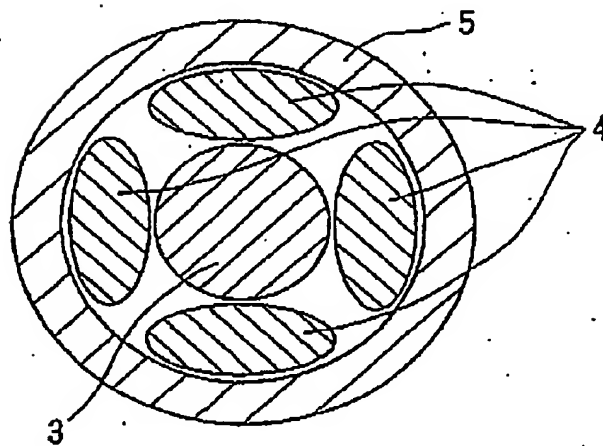


Fig. 3

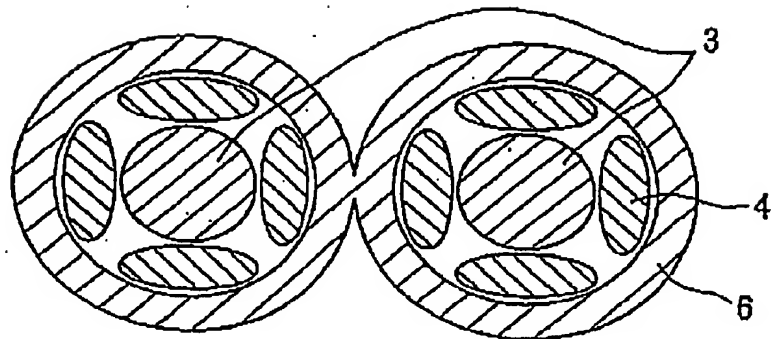


Fig. 4

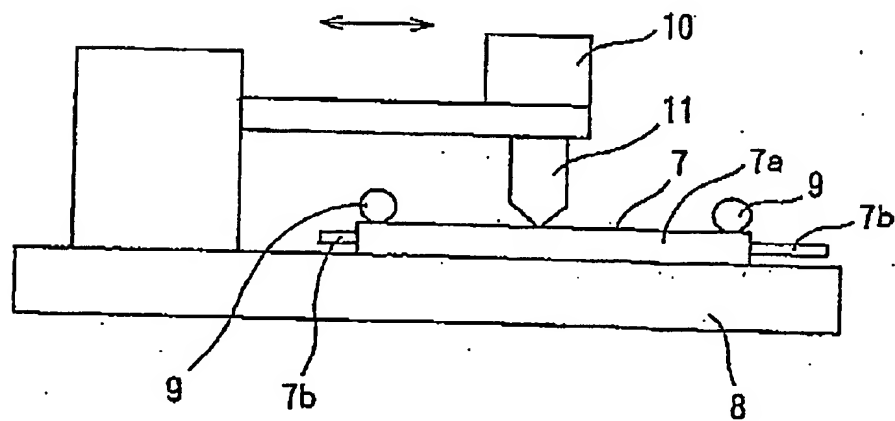


Fig. 5

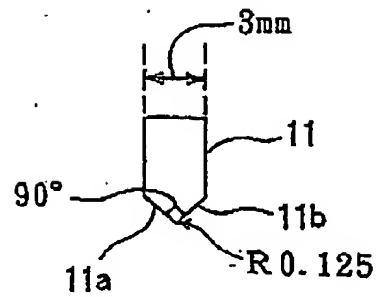


Fig. 6

